This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

BIOCHEM.

HERMANN O. L. FISCHER
COLLECTION

PRESENTED BY HIS WIFE

Dies Buch füllen. Zum
erstenmal wird erblick über
die wichtigsten en. An der
Hand eines kur Begriffe fest-
gelegt und die Zustand der
organischen Ch ie Probleme,
die augenblickli und deren
Entwickelung n mmenhang
zwischen Farl trochemie,
Substitutions nd erörtert
und unter Berü gelegt. Am
Schlusse ist aucl rien gegeben
(von J. U. Nef, Michael, A. Werner, R. Abegg u. a.), die nicht allgemein angenommen sind, aber vermutlich in der Zukunft eine Rolle spielen werden. Die Literatur ist überall eingehend mitgeteilt.

So dürfte das Buch nicht nur dem **Studierenden** ein Führer durch das Labyrinth weitverzweigter Theorien sein, sondern auch dem auf der Höhe seiner Wissenschaft stehenden **Chemiker** ein wichtiges Nachschlagebuch werden, das ihm zusammenfassend bietet, was er sich sonst oft mühsam aus der weitverzweigten Literatur zusammensuchen muß.

Die zweite Auflage ist weitgehend ergänzt und in allen Fragen auf den augenblicklichen Stand der Wissenschaft gebracht.

Braunschweig, im Oktober 1912.

Friedr. Vieweg & Sohn.

III * 6164

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig

Prof. Dr. A. Bernthsen, Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. 11. Auflage, bearbeitet in Gemeinschaft mit Prof. Dr. A. Darapsky. 1911. In Lnwdbd. ℳ 13,—.

Die kurze Aufeinanderfolge der Auflagen ist ein beredter Beweis für die Beliebtheit dieses kurzen, trotzdem sehr inhaltsreichen Lehrbuches, das in jeder seiner Auflagen in anerkannt vorzüglicher Weise die Fortschritte der Wissenschaft berücksichtigte.

Prof. Dr. Jul. Schmidt, Synthetisch-organische Chemie der Neuzeit. X, 185 S. 8°. 1908. *(„Die Wissenschaft", Heft 23.)* ℳ 5,50, in Lnwdbd. ℳ 6,20.

In dieser Schrift sind die neueren Errungenschaften und die zahlreichen Ergebnisse der synthetisch-organischen Chemie je nach ihrer größeren oder geringeren Bedeutung mehr oder weniger ausführlich behandelt. Der Verfasser hat für leicht faßliche, aber doch streng wissenschaftliche Form des meist aus den Quellen geschöpften Materials Sorge getragen.

Prof. Dr. A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. 2. Auflage. 1909. *(„Die Wissenschaft", Heft 8.)* ℳ 9,—, in Lnwdbd. ℳ 10,—.

Das Buch gibt ein abgeschlossenes Bild der anorganischen Probleme und soll dazu beitragen, weitere Kreise mit der Systematik der anorganischen Verbindungen und den anorganischen Konstitutionsproblemen vertraut zu machen.

Prof. Dr. H. Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie. 5. Aufl. (13. bis 16. Tausend.) Mit dem Porträt des Verfassers in Gravure, 319 Abbildungen, 95 Tabellen, 1 Rechentafel und 7 farbigen Tafeln. 1910. ℳ 16,—, in Lnwdbd. ℳ 17,—.

Als Lehrbuch für Studierende der reinen und der technischen Chemie, sowie als Nachschlagebuch bewährt. In der neuen Auflage sind die neuesten Forschungsergebnisse berücksichtigt.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Cohnheim, Prof. Dr. Otto, **Chemie der Eiweißkörper.** 3. vollständig neu bearbeitete Auflage. XII, 388 S. gr. 8°. 1911.
M 11,—, in Lnwdbd. *M* 12,—.

Fischer, Prof. Emil, **Anleitung zur Darstellung organischer Präparate.** 8. neu durchgesehene Auflage. Mit 19 Abbildungen. XVI, 98 S. kl. 8°. 1908.
M 2,50, in Lnwdbd. *M* 3,20.
Mit Schreibpapier durchsch. *M* 3,40.

van 't Hoff, Prof. Dr. J. H., **Die Lagerung der Atome im Raume.** 3. umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 24 Abbildungen. XV, 147 S. gr. 8°. 1908. *M* 4,50.

——— **Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie.** 2. Auflage. Mit Abbildungen. gr. 8°.
1. Heft. Die chemische Dynamik. XI, 252 S. 1901. *M* 6,—.
2. Heft. Die chemische Statik. X, 150 S. 1903. *M* 4,—.
3. Heft. Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung. X, 155 S. 1903. *M* 4,—.

——— **Acht Vorträge über physikalische Chemie,** gehalten auf Einladung der Universität Chicago, 20. bis 24. Juni 1901. Mit Abbildungen. 4 Bl., 81 S. gr. 8°. 1902. *M* 2,50.

——— **Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen.** gr. 8°.
1. Heft. Mit 34 Abbildungen. VI, 85 S., 2 Tafeln. 1905. *M* 4,—.
2. Heft. Mit 15 Abbildungen. VI, 90 S. 1909. *M* 5,—.

——— **Die chemischen Grundlehren nach Menge, Maß und Zeit.** Mit 12 Abbildungen und einem Vorwort von Ernst Cohen. X, 91 Seiten. 8°. 1912. *M* 4,—.

Hofmeister, Prof. Dr. Fr., **Leitfaden für den praktisch-chemischen Unterricht der Mediciner** zusammengestellt. 4. neu durchgesehene und vervollständigte Auflage. VIII, 152 S. 8°. 1911. *M* 4,—, in Lnwdbd. *M* 4,80.

——— **Die chemische Organisation der Zelle.** Ein Vortrag. 29 S. 8°. 1901.
M —,60.

Ladenburg, Prof. Dr. A., **Vorträge über die Entwickelungsgeschichte der Chemie** von Lavoisier bis zur Gegenwart. 4. vermehrte und verbesserte Auflage. XIV, 418 S. gr. 8°. 1907. *M* 12,—, in Lnwdbd. *M* 13,50.

Reychler, Prof. Dr. A., **Physikalisch-chemische Theorien.** Nach der 3. Auflage des Originals bearbeitet von Dr. B. Kühn. Mit Abbildungen. XII, 389 S., 1 Kurventafel und 1 Tabelle. gr. 8°. 1903.
M 9,—, in Lnwdbd. *M* 10,—.

Rupe, Prof. Dr. Hans, **Anleitung zum Experimentieren in der Vorlesung über organische Chemie.** Zum Gebrauche an Universitäten, technischen Hochschulen und höheren Lehranstalten, sowie zum Selbstunterricht für Studierende. Mit 30 Abbildungen. X, 130 S. gr. 8°. 1909.
M 4,50, in Lnwdbd. *M* 5,40.

Motto:

„Wir müssen überall das chemische Experiment, die nackte Erfahrung zu Rate ziehen. Nur diese Regel ist von unbeschränkter Gültigkeit."

Die Chemie der Jetztzeit, S. 304.

Blomstrand.

... „Meine Versuche habe ich nicht angestellt, um zu sehen, ob ich recht hatte, sondern um zu sehen, wie die Körper sich verhalten. Aus dieser Veranlagung stammt auch meine Gleichgültigkeit gegen Theorien; ich bin niemals eigensinnig auf einem bestimmten Standpunkt geblieben, wenn er sich mit den Tatsachen nicht mehr vereinigen ließ."

Zeitschrift für angew. Chemie 1905, S. 1621.

A. v. Baeyer.

THEORIEN

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

Dr. HERMANN O. L. FISCHER
University of Toronto
BANTING INSTITUTE
TORONTO 5, CANADA

THEORIEN

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

ZUGLEICH ZWEITE AUFLAGE DER NEUEREN THEORETISCHEN ANSCHAUUNGEN AUF DEM GEBIETE DER ORGANISCHEN CHEMIE

VON

DR. FERDINAND HENRICH

A. O. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT ERLANGEN

MIT 13 ABBILDUNGEN IM TEXT

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDR. VIEWEG & SOHN

1912

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright, 1912, by Friedr. Vieweg & Sohn,
Braunschweig, Germany.

BIOCHEM.

Add'l

GIFT

Dr. HERMANN O. L. FISCHER
University of Toronto
BANTING INSTITUTE
TORONTO 5, CANADA

QD251
H4
1912
BIOCHEM.
LIBRARY

MEINEM LIEBEN VATER

IN

HERZLICHER DANKBARKEIT UND VEREHRUNG

GEWIDMET.

VORWORT ZUR ERSTEN AUFLAGE.

In dem vorliegenden Buche habe ich es versucht, einen Überblick über die neueren theoretischen Anschauungen in der organischen Chemie zu geben. Die Stereochemie sollte nach Wunsch hier keinen Platz erhalten, darum wurde sie nur soweit berücksichtigt, als es zum Verständnis des Ganzen notwendig war. Da nur beschränkter Raum zur Verfügung stand, so mußte aus der großen Fülle theoretischer Spekulationen, die die Chemie des Kohlenstoffs durchsetzen, eine Auswahl getroffen werden. In erster Linie fanden natürlich die Hypothesen eingehende Erörterung, die am meisten angewendet und diskutiert werden. Von den anderen wurden besonders diejenigen berücksichtigt, welche nicht nur auf einige wenige Erscheinungen zugeschnitten sind, sondern auch eine Verallgemeinerung zulassen.

Erlangen, im Oktober 1908.

F. Henrich.

VORWORT ZUR ZWEITEN AUFLAGE.

Die zweite, erweiterte Auflage meines Buches „Neuere theoretische Anschauungen auf dem Gebiete der organischen Chemie“ lasse ich unter dem kürzeren Titel „Theorien der organischen Chemie“ erscheinen. In erster Linie soll das Buch dem Studierenden eine Einführung in die Theorien der organischen Chemie geben und ihm den Kontakt mit der Literatur ermöglichen. Dann soll es dem auf der Höhe stehenden Fachmann ein Nachschlagebuch sein, durch das er sich rasch über seltener vorkommende Theorien und Begriffe orientieren kann. Sach- und Personenverzeichnis sind aus diesem Grunde sehr sorgfältig bearbeitet.

Soweit es mir angängig schien, wurden die hier behandelten Theorien von einem einheitlichen Standpunkte aus betrachtet und man wird überall kritische Auswahl und Anordnung finden. Indessen konnten so einige theoretische Ansichten, die Verallgemeinerung zulassen und die mir für die zukünftige Entwickelung von Bedeutung scheinen, nicht in kausaler Begründung vorgetragen werden. Sie wurden deshalb in besonderen Kapiteln abgehandelt, auf die dann verwiesen ist. Das Kapitel über „Farbe und Konstitution“ wurde gänzlich umgearbeitet, das über „Neuere elektrochemische Ansichten“ durch J. Starks u. a. Theorien wesentlich erweitert. Eingefügt wurden Kapitel über Substitution im Benzolkern, über physikalisch-chemische Einflüsse (Spektrochemie, Verbrennungswärme usw.) und alles auf den neuesten Stand der Forschung gebracht. Überall wurde auf historische Einführung in die Gegenstände und auf scharfe Begriffsbestimmung Rücksicht genommen.

Erlangen, im September 1912.

F. Henrich.

INHALTSVERZEICHNIS.

I. Seite

Lavoisiers dualistische Ansichten. Elektrochemische Theorie von Berzelius. Erscheinung der Substitution (Dumas und Laurent). Unitarische Theorie von Dumas. Kampf der dualistischen, elektrochemischen mit der unitarischen Theorie, Sieg der letzteren. Ältere Typentheorie, Begriff des Radikals . . . . . 1—11

II.

Neuere Typentheorie und erstes Eingreifen Kekulés. Entwickelung des Begriffs von der Sättigungskapazität (Frankland, Kolbe), Atomigkeit, Basizität. Kekulés Hypothese von der Konstanz der Atomigkeit (Wertigkeit): atomistische und molekulare Verbindungen. Gesättigte und ungesättigte Verbindungen. Widerstreit der Ansichten. Maximale Sättigungskapazität. Sieg der Annahme wechselnder Wertigkeit. Struktur- und Konstitutionsformeln. Theorie der ungesättigten Verbindungen. Lückentheorie Kekulés. Benzolformel, mehrfache Bindung. Physikalische Isomerie . . . . . 11—21

III.

van't Hoffs Hypothese über die Gestalt des Kohlenstoffatoms. Übernahme des Kohlenstoffatoms mit tetraedrisch verteilten Valenzen in die Strukturchemie durch A. v. Baeyer. Dessen Spannungstheorie. Annahmen über die Natur des Kohlenstoffatoms im Jahre 1885. Hydrierung des Benzols und Schwächen der Benzolformeln. E. Bambergers Theorie potentieller Bindungssysteme . . 21—34

IV.

Thieles Hypothese von den Partialvalenzen. Verhalten von Körpern mit benachbarten Doppelbindungen. Theorie der Partialvalenzen. Sogenannte konjugierte Doppelbindungen, Ausnahmen von der 1-4 Addition. Hinrichsens Erklärungen. Gekreuzte Doppelbindungen. W. Borsches und H. Staudingers Ansichten. Meisenheimers Untersuchungen. R. Willstätters Untersuchungen über das Cyklooktatetraën und die Konstitution des Benzols und Naphtalins 34—82

V.

Untersuchungen über die sogenannte negative Natur von Atomgruppen. Arbeiten von V. Meyer, A. Haller, F. Henrich, D. Vorländer, O. Hinsberg. Beeinflussung von Reaktionen durch negative und positive Atomgruppen . . . . . 83—103

VI.

Seite

Neuere Ansichten über den Substitutionsprozeß, insbesondere bei Benzolderivaten. Ältere Ansichten von Hübner, Noelting, Brown und Gibson, Armstrong, Vorländer über o-p- und m-dirigierende Gruppen. Indirekte Substitution. Neuere Untersuchungen von Holleman, Flürscheim, Obermiller. Zusammenstellung der Gesetzmäßigkeiten durch Obermiller und Holleman. Ansichten von Holleman, Wieland, E. Fischer, A. Werner über den Verlauf des Substitutionsprozesses . . . . . 103—129

VII.

Tautomerie und Desmotropie. Bearbeitung der Erscheinung durch A. v. Baeyer; Lactam- und Lactimformeln, Begriff der Pseudoform. Begriffe: Tautomerie und Desmotropie. Isolierung von Desmotropen durch L. Claisen und W. Wislicenus. Eigenschaften von desmotropen Substanzen. Gleichgewichtsisomerie. Knorrs Arbeiten und Nomenklatur. Konstitutionsbestimmung, gegenseitige Umwandlung von Desmotropen. O. Dimroths Arbeiten. Michaels Untersuchungen und Ansichten. Der Acetessigester und seine Zerlegung . . . . . 129—169

VIII.

Physikalisch-chemische Einflüsse. Beziehungen zwischen Physik und organischer Chemie. Geschichtliches. Additive Eigenschaften. Molekularvolumen. Konstitutive Eigenschaften. Spektrochemie. Lichtbrechende Kraft. Spezifisches und molekulares Brechungsvermögen. Lorentz-Lorenzsche Formeln. Farbenzerstreuung oder Dispersion. Formeln von Auwers und Eisenlohr. Praktische Ausführung des spez. Brechungsvermögens. Landolts Berechnung der Atomrefraktionen. Brühls System der Spektrochemie. Eisenlohrs Neuberechnung der Atomrefraktionen. Exaltationen. Neuere Arbeiten von Auwers und Eisenlohr. — Beziehungen zwischen Konstitution und optischem Drehungsvermögen. — Beziehungen zwischen Konstitution und Verbrennungs- bzw. Bildungswärme organischer Verbindungen. Innere Energie. Verbrennungswärme. Bildungswärme von Isomeren und Körpern mit konjugierten und nicht konjugierten Doppelbindungen. Untersuchungen von K. Auwers und Roth . . . . . 169—197

IX.

Pseudosäuren, Pseudobasen und Ionisationsisomerie. Desmotropie bei fettaromatischen Nitrokörpern, Leitfähigkeitsmessungen an denselben. Änderung der Konstitution bei der Salzbildung. Pseudosäuren und Pseudobasen. Kriterien zur Erkennung derselben. . . . . 197—209

X.

Seite

Farbe und chemische Konstitution. Zerlegung des weißen Lichtes. Sichtbare und unsichtbare Strahlungen. Absorption im Ultravioletten. Farbvertiefung, Farbaufhellung, bathochrome, hypsochrome Gruppen. Kontinuierliche, selektive Absorption. Absorptionsgesetze. Messung der Absorption bei Lösungen; Beersches Gesetz, Hartleys Methode der Schwingungskurven. O. N. Witts Theorie, chromophore Gruppe, Chromogen, auxochrome Gruppe. Farbigkeit entsteht durch engere Gruppierung der Atome. Je ungesättigter (reaktionsfähiger) die Carbonylgruppe in Verbindungen ist, desto mehr vertieft sich ceteris paribus die Farbe. Zersplitterung der Valenz. Kauffmanns Definition der Auxochrome und seine Auxochromtheorie. Farbstoffe des Triphenylmethans, Ansichten von E. und O. Fischer. Gombergs Triphenylmethyl. Konstitution desselben nach Gomberg, Jacobson, Schlenk, Kehrmann. Arbeiten von Baeyer und Villiger über Halochromie und Carboniumvalenz. Ansichten von H. Kauffmann. Dibenzalaceton und verwandte Verbindungen. Untersuchungen von P. Pfeiffer über Halochromie. Hartleys Voraussage und Baeyers Untersuchungen. Willstätters Arbeiten über Wursters Farbstoffe; meri- und holo-chinoide Verbindungen. Chinhydrone und ihre Konstitution. Farbveränderungen bei der Salzbildung; leuko- und chromo-Salze. Hantzschs Polychromie, Pantochromie, Chromotropie, Homochromotropie. A. Werners Ansichten. Hantzschs Anschluß an dieselben. J. Starks Erklärung der Absorptionserscheinungen. H. Stobbes isomere farbige m-Nitrobenzaldesoxybenzoine; physikalisch-chemische Unterscheidung zwischen Isomerie und Polymorphie. Die isomeren Zimtsäuren und die isomeren Benzophenone. — Theorie der Indikatoren. Wilh. Ostwalds Ionentheorie. Ansichten von J. Stieglitz und A. Hantzsch; Umlagerungstheorie der Indikatoren . . . . . 209—280

XI.

Fluoreszenz und chemische Konstitution. Begriff und Gesetze der Fluoreszenzerscheinungen. Fluoreszenz und Absorption. Arbeiten von E. Wiedemann und C. G. Schmidt. Zusammenfassende Abhandlung von R. Meyer. H. Kauffmanns Erweiterungen der Theorie. Arbeiten von J. Stark und R. Meyer, H. Ley. Luminophore, fluorogene; bathoflore, hypsoflore; auxoflore und diminuflore Gruppen . . . . . 280—289

XII.

Molekulare Umlagerungen. Begriff und Aufzählung der wichtigsten Umlagerungen. Untersuchungen über den Mechanismus derselben. Verlauf von Umlagerungen nach den Gleichungen monomolekularer Reaktionen. Umlagerungen mit faßbaren Zwischenprodukten. Einige Erklärungsversuche . . . . . 289—316

XIII.

Seite

Basische Eigenschaften des Sauerstoffs. Frühere Befunde. Die Arbeiten von Collie und Tickle, sowie von F. Kehrmann. Untersuchungen von A. v. Baeyer und V. Villiger, sowie von A. Werner. Oxoniumsalze . . . . . 316—323

XIV.

J. U. Nefs theoretische Ansichten. Der Kohlenstoff ist in einer Anzahl von Gruppen organischer Verbindungen zweiwertig. Bekämpfung der Lehre von der Substitution. Gleichgewicht zwischen dissoziierten und nicht dissoziierten Molekülen. Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit vom Dissoziationsgrad. Die Rolle des Methylens bei den Reaktionen der organischen Chemie . . . . . 323—333

XV.

A. Michaels theoretisches System. Wichtigkeit der Additionsreaktionen in der Chemie. Energiegehalt von Atomen und Molekülen, Energieaustausch bei chemischen Reaktionen. Das Neutralisationsprinzip. Die chemische Plastizität des Kohlenstoffs. Der positiv-negative Satz. Dericks quantitative Ergänzungen (Platzfaktor). Das Verteilungsprinzip . . . . . 334—350

XVI.

A. Werners Theorie. Die Affinität des Kohlenstoffs ist a priori nicht in Teilen (Valenzen) wirksam. Form des Kohlenstoffatoms. Bindeflächen, einfache, mehrfache und konjugierte Bindungen. Das Benzol. Hauptvalenzen, Nebenvalenzen, Koordinationszahl. Anlagerungs- und Einlagerungsverbindungen. Salze quaternärer, ungesättigter Basen. Diazoniumsalze, Säuresalze des Sauerstoffs. Theorie der Beizenfarbstoffe, Rolle der Nebenvalenzen bei den Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution . . . . . 351—368

XVII.

Neuere elektrochemische Ansichten. Reduktionsschema von Haber. Faradays Gesetz wird erst durch v. Helmholtz in die theoretische Chemie eingeführt. Einfluß der Ionentheorie. W. Nernsts zahlenmäßige Beziehungen für die Kraft, mit der die Einheit der Elektrizitätsmenge an Atomen und Atomgruppen haftet. Elektroaffinität von R. Abegg und G. Bodländer. Theoretische Ansichten R. Abeggs. J. Starks theoretische Ansichten. Zusammensetzung des Atoms aus Elektronen und Archionen, Valenzelektronen und chemische Bindung der Atome durch dieselben. Valenzelektronen und Lichtabsorption. Falks und Nelsons theoretische Ansichten . . . . . 368—394

I.

Historische Entwickelung der theoretischen Ansichten bis zur Typentheorie

von Gerhardt und Williamson.

Die Betrachtungen, aus denen sich der heutige Zustand unserer Theorien entwickelte, gehen bis auf Lavoisier zurück. Nachdem dieser geniale Forscher die eminente Wichtigkeit des Sauerstoffs in der Natur erkannt hatte, untersuchte er mit seinen Schülern alle Körper auf einen Gehalt an diesem Element. In erster Linie studierten sie die Rolle, die der Sauerstoff in den chemischen Verbindungen spielt. Das, was mit ihm verbunden war, erregte zunächst geringeres Interesse. Man nannte es la base oder le radical. So wurden die Sauerstoffverbindungen von vornherein als aus zwei Teilen bestehend aufgefaßt: dem Sauerstoff und dem Reste, dem Radikal. Die einfachsten Sauerstoffverbindungen ließen sich wieder in zwei Gruppen einteilen, in Säuren und in Basen, die entschiedene Gegensätze zeigten. Da beim Mischen beider die Salze entstanden, so hielt man letztere für eine chemische Vereinigung von Säure und Basis. — So waren bereits die Anfänge der theoretischen Betrachtungen dualistisch. Den wesentlichsten Unterschied zwischen anorganischen und organischen Verbindungen fand Lavoisier darin, daß erstere ein einfaches, letztere ein mehr oder weniger kompliziertes Radikal enthielten.

Naturgemäß schritt die Entwickelung zunächst an der Hand der einfacheren Verbindungen fort.

Auf Grund der Gesetze von den einfachen und multiplen Proportionen entstand die Atomtheorie, und man stellte sich vor,

daß chemische Verbindungen durch die Vereinigung (Aneinanderlagerung) einer Anzahl von Atomen entstehen. Damit waren dem menschlichen Geiste die Materialien gegeben, seine Vorstellungen in anschaulichen Bildern auszudrücken, deren Ausmalung höchst reizvoll erscheinen mußte.

In Anlehnung an Lavoisiers Ausführungen wurde die Atomtheorie vorzugsweise dualistisch entwickelt, und es fehlte nicht an Versuchen, die Ursache der chemischen Vereinigung von Atomen zu ergründen. Von den hierbei aufkommenden Theorien war es eine, die bald weiteste Verbreitung erlangte, weil sie es gestattete, Ursache und Wirkung der chemischen Verwandtschaft so umfassend zu entwickeln, daß man Elemente und chemische Verbindungen leicht übersehen und bequem klassifizieren konnte. Das war die elektrochemische Theorie von Johann Jakob Berzelius.

Ein naher Zusammenhang zwischen elektrischen und chemischen Erscheinungen war schon früh aufgefallen. Des öfteren hatte man bei elektrischen und galvanischen Vorgängen chemische Zersetzungen und ebensolche Vereinigungen wahrgenommen. Besonderes Aufsehen erregte dann Voltas Entdeckung, daß durch Berührung ungleichartiger Substanzen Elektrizität entsteht. Daran anknüpfend hatte Davy bei vielen Elementen und chemischen Verbindungen, unter anderem auch bei Säuren und Alkalien gezeigt, daß sie durch vorsichtige Berührung entgegengesetzt elektrisch werden, und daß die durch Berührung erzeugte elektrische Spannung desto mehr zunimmt, je stärkere chemische Verwandtschaft die sich berührenden Körper zeigen. War aber die Berührung in chemische Vereinigung übergegangen, so waren auch alle Zeichen von Elektrizität verschwunden.

Der Ausgleich elektrischer Spannungen geht je nach ihrer Intensität unter Wärmeentwickelung vor sich, die sich bis zur Licht- (also Feuer-) Bildung steigern kann. Zeigten sich nun bei chemischen Vorgängen nicht ganz analoge Erscheinungen? Waren nicht hier wie dort nach erfolgtem Ausgleich die Gegensätze neutralisiert? Der elektrische Vorgang war ohne Zweifel dualistisch, aber auch chemische Vorgänge, wie die Vereinigung von Säure und Basis, forderten eine Erklärung auf Grund des Ausgleichs zweier Gegensätze geradezu heraus. „Bei ähnlichen Erscheinungen sind wir berechtigt, auf ähnliche innere Ursachen zu schließen

und ... so bleibt noch zu untersuchen übrig, ob nicht die Vereinigung entgegengesetzter Elektrizitäten, ebensowohl bei den chemischen Verbindungen, als bei den elektrischen Ausladungen, die Ursache des Feuers sein könne.“ Mit Scharfsinn und Geschick wog Berzelius die Gründe für diese von ihm aufgeworfene Frage ab und kam zu dem Resultate, „daß bei jeder chemischen Vereinigung eine Neutralisation entgegengesetzter Elektrizitäten vor sich geht, und daß bei dieser Neutralisierung das Feuer ganz auf dieselbe Weise entsteht, wie es bei Entladung der elektrischen Flasche, der elektrischen Säule usw. hervorgebracht wird, nur daß letztere von keiner chemischen Vereinigung begleitet wird“ [1]).

Den Sitz der beiden Elektrizitäten (also der chemischen Verwandtschaftskräfte) hatte schon Davy in die Atome der Elemente verlegt. Nach ihm sollten die Atome aber erst bei gegenseitiger Annäherung elektrisch werden. Berzelius nahm im Gegensatz hierzu an, daß die Atome von vornherein elektrische Ladungen besitzen und er dachte sie sich dorten in Polen gewissermaßen konzentriert. Wie elektrisch verschieden geladene Körper sich anziehen und ihre Elektrizitäten bei der Berührung ausgleichen, so suchen auch entgegengesetzt geladene Atome einander zu nähern und sich unter Ausgleich ihrer Elektrizitäten chemisch zu verbinden. Sauerstoff vereinigt sich z. B. deshalb so leicht mit Natrium, weil die Atome des ersteren viel freie negative Elektrizität, die des letzteren viel freie positive enthalten, die sich gegenseitig anziehen. Dem entstehenden Natriumoxyd bleibt aber noch überschüssige positive Elektrizität, offenbar, weil die negative des Sauerstoffs nicht hinreichte, um alle positive des Natriums zu neutralisieren. Die Atome der verschiedenen Elemente haben also nicht gleichviel freie Elektrizität, sondern die einen mehr, die anderen weniger. Berzelius ordnete sie in eine Reihe, welche mit dem „elektronegativsten aller Elemente“, dem Sauerstoff begann, dann folgten Schwefel, Stickstoff und die anderen in allmählichem Übergang zu den elektropositiven. Die meiste Elektrizität der letzten Art hatten Natrium und Kalium. Den Kohlenstoff rechnete Berzelius zu den stark elektronegativen Körpern (l. c., S. 85). In der elektrochemischen Reihe des Berzelius

[1]) J. J. Berzelius, „Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen und über die chemischen Wirkungen der Elektrizität usw. Übersetzt von K. A. Blöde, S. 75 und 79, Dresden 1820.

folgte auf den elektronegativsten Sauerstoff unmittelbar der Schwefel. Obwohl beide die stärkst elektronegativen Elemente sind, zeigen sie eine ungewöhnlich starke Verwandtschaft zueinander. Um diese zu erklären, nimmt Berzelius an, daß jedes Atom zwei Pole hat, einen elektropositiven und einen elektronegativen. Stets überwiegt aber der eine an Stärke den anderen und bewirkt dadurch, daß das betreffende Atom „spezifisch unipolar" ist [1]). Wenn nun der elektronegative Sauerstoff sich eher mit dem elektronegativen Schwefel, z. B. zu SO_3, als mit manchen elektropositiven Elementen, z. B. mit Blei, vereinigt, „so neutralisiert doch der positive Pol des Schwefels eine größere Menge negativer Elektrizität in dem vorherrschenden Pole des Sauerstoffs, als der positive Pol des Bleies zu neutralisieren vermag" [2]). Wie bei der Vereinigung von Natrium mit Sauerstoff zu Natriumoxyd in letzterer Verbindung positive Elektrizität übrig blieb, so besitzt SO_3 naturgemäß eine bedeutende Menge freier negativer Elektrizität und infolge der freien Elektrizitäten können sich die zusammengesetzten Verbindungen wieder zu einer chemischen Verbindung, in unserem Falle $SO_3 . NaO$ [3]) vereinigen. Kurz, nach Berzelius sind alle chemischen Verbindungen „binär gegliedert", d. h. durchgehends aus zwei Bestandteilen zusammengesetzt, die durch ihre elektrochemische Reaktion vereinigt werden. Es besteht, sagt Berzelius [4]), „das schwefelsaure Natrium nicht aus Schwefel, Sauerstoff und Natrium, sondern aus Schwefelsäure und Natron, welche wieder jedes für sich in einen elektropositiven und einen elektronegativen Bestandteil zerfällt werden können".

Nachdem Berzelius schon früher gefunden hatte, daß die Grundgesetze, nach denen sich die Elemente in der unorganischen Chemie vereinigen, auch für die Elemente der organischen Verbindungen Geltung haben, übertrug er seine dualistische, elektrochemische Theorie auf die Produkte des tierischen und pflanz-

---

[1]) Das Verhältnis der Elektrizitäten an den Polen eines Atoms gibt dann offenbar die Größe der den Atomen anhängenden Kraft, die „Intensität der elektrischen Polarisation", an, und diese — mit Temperatur u. a. veränderliche Größe — „ist das, was wir Affinität nennen" (S. 2). — [2]) J. J. Berzelius, „Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen und über die chemischen Wirkungen der Elektrizität usw. Übersetzt von K. A. Blöde, Dresden 1820. — [3]) Alte Atomgewichte. — [4]) Berzelius, „Versuch usw.", S. 103.

lichen Organismus. Der Unterschied war nur der, „daß in der unorganischen Natur alle oxydierten Körper ein einfaches Radikal haben, während dagegen alle organischen Substanzen aus Oxyden mit zusammengesetztem Radikal bestehen“ [1]). Die Gesetze und Ursachen der Vereinigung sollten in der unorganischen wie in der organischen Chemie die gleichen sein.

Diese Theorie der organischen Verbindungen war dazu berufen, ein Dezennium später, als Liebigs und Wöhlers klassische „Untersuchungen [2]) über das Radikal der Benzoesäure“ zu erscheinen begannen, jenen ersten erfolgreichen Anstoß zur Aufklärung der organischen Verbindungen zu geben, die dann ohne Unterbrechung zu dem gewaltigen Umfange führte, in dem die organische Chemie uns heute entgegentritt.

Wie das Benzoyl das Radikal der Benzoesäure und ihrer Umwandlungsprodukte war, so erkannte man bald das Äthyl als das Radikal des Alkohols und seiner Derivate, das Cyan als den nicht wechselnden Bestandteil der Cyanverbindungen, kurz: auf einmal ließen sich eine Reihe von bisher in der organischen Chemie beobachteten Erscheinungen zwanglos unter einem gemeinsamen Gesichtspunkte betrachten.

Bald aber machte Dumas eine merkwürdige Entdeckung. Er fand, daß bei der Einwirkung von Chlor auf organische Verbindungen der Wasserstoff des Radikals aus dem Molekül entfernt wird und dafür eine äquivalente Menge Chlor in die Verbindungen eintritt. Laurent behauptete dann 1835, daß das Chlor an diejenige Stelle im Molekül eintritt, welche vom Wasserstoff eingenommen war und gewissermaßen dessen Rolle spiele, darum müsse das gechlorte Produkt Analogie mit dem Körper zeigen, aus welchem es erhalten wurde [3]). Das war mit der dualistischen elektrochemischen Theorie durchaus unvereinbar und stand mit ihrer Grundhypothese in krassestem Widerspruch. Wie konnte das stark elektronegative Chlor den elektropositiven Wasserstoff ersetzen oder gar die gleiche Rolle spielen wie dieser? Der Protest des schwedischen Forschers veranlaßte Dumas, die Behauptung Laurents, daß Chlor an die Stelle von Wasserstoff trete, zu desavouieren. Aber die Er-

---

[1]) Kekulé, „Lehrbuch der organ. Chemie“, Bd. I, S. 62. — [2]) Lieb. Ann. **3**, 249 (1832). — [3]) Laurent, Ann. chim. Phys. (2) **53**, 384 (1833).

scheinung der Substitution erwies sich als ein sehr allgemeines und verbreitetes Naturgesetz, und bald ergaben weitere Untersuchungen von Dumas, Laurent und anderen, daß Wasserstoff nicht allein durch Chlor, sondern auch durch Brom, Jod, Sauerstoff, sogar durch Kohlenstoff vertreten werden könne. Ja, die große Ähnlichkeit der Trichloressigsäure mit der Essigsäure veranlaßte Dumas jetzt selbst zu der Behauptung, daß das Chlor in der Essigsäure an die Stelle getreten sei, welche der Wasserstoff vorher inne hatte und dessen Rolle spiele. Ganz allgemein nimmt er nunmehr an, daß die durch Substitution entstehenden Verbindungen die Molekulargruppierung, den „chemischen Typus", der Ausgangsmaterialien durchaus beibehalten. Man könne die chemischen Verbindungen einem Planetensystem vergleichen, worin die Atome durch die Affinität zusammengehalten werden. Dieselben können mehr oder weniger zahlreich, einfach oder zusammengesetzt sein, in der Konstitution der Körper spielen sie dieselbe Rolle, wie in unserem Planetensystem Mars oder Venus oder die zusammengesetzten wie unsere Erde mit ihrem Monde oder Jupiter mit seinen Trabanten. Wird in einem solchen System ein Teilchen durch das einer anderen Art ersetzt, so bleibt das Gleichgewicht bestehen. Die neue Verbindung hat ähnliche Eigenschaften wie die ursprüngliche, wenn die des ausgetretenen und die des eintretenden sich mehr oder weniger gleichen. Sind sie aber verschieden, so gehören zwar beide Körper demselben mechanischen System an, aber ihre chemische Ähnlichkeit läßt sich nur mit Mühe erkennen.

So setzte Dumas im Jahre 1839 der Theorie des Berzelius von der binären Gliederung eine andere entgegen und ließ die Elektrizität als vereinigende Kraft ganz aus dem Spiele. Diese neue Theorie wurde später vielfach die „unitarische", im Gegensatz zu der „dualistischen" elektrochemischen des schwedischen Forschers, genannt.

Nun waren aber die bedeutendsten europäischen Chemiker — unter ihnen Dumas[1]) — im Jahre 1837 übereingekommen, daß sie in Zukunft die elektrochemische Radikaltheorie zur Grundlage

[1]) Vgl. seinen Bericht an die französische Akademie, Compt. rend. 5, 567 (1837).

und Richtschnur aller Betrachtungen in der organischen Chemie machen wollten. Wie verhielten sich die Chemiker der anderen Nationen, nachdem von französischer Seite so ernste Disharmonien in das internationale Konzert gebracht worden waren?

Berzelius war keineswegs geneigt, den Anschauungen von Dumas beizutreten, die nach seiner Ansicht den Umsturz des ganzen chemischen Lehrgebäudes bedeuteten. Ja, er bestritt auf das heftigste und konsequenteste, daß der elektropositive Wasserstoff in den Radikalen durch Chlor, Brom, Jod, ja sogar durch Sauerstoff vertreten werden könne: „Eine solche Ansicht ist derselben Art, wie wenn man die schweflige Säure für das Radikal der Schwefelsäure, oder das Manganhyperoxyd für das Radikal der Mangansäure ansehen wollte. Ein Oxyd kann kein Radikal sein. Es liegt in dem Begriffe des Wortes Radikal, daß es einen Körper bedeutet, welcher in dem Oxyd mit Sauerstoff verbunden ist[1]).“ So war denn nach ihm das Radikal der Benzoesäure $C_{14}H_5$, das Oxyd $C_{14}H_5 . O_3$ und die Benzoesäure selbst $C_{14}H_5O_3 + HO$. Analog waren die Radikale Acetyl und Formyl C_4H_3 und C_2H, ihre Oxyde $C_4H_3 . O_3$ bzw. C_2HO_3 und die Essigsäure und Ameisensäure $C_4H_3O_3 + HO$ bzw. $C_2HO_3 + HO$[2]) usw. Selbstverständlich sollten alle diese Radikale auch isolierbar sein. — Es braucht keines Wortes der Erläuterung mehr, um darzutun, wie grundverschieden die damaligen Anschauungen von Berzelius über Radikale, sowohl der Rolle nach, welche letztere im Molekül spielen, als auch in bezug auf ihre Zusammensetzung, von den Radikalen sind, welche wir heute annehmen.

Aber durchaus nicht alle Anhänger der Radikaltheorie teilten den Standpunkt von Berzelius; vielmehr wurde diese Theorie in ihren Einzelheiten verschieden entwickelt. Besonders Liebig war nicht mit der Art und Weise einverstanden, wie Berzelius die Erscheinungen der organischen Chemie in sein starres System zwängte und gab dem des öfteren beredten Ausdruck[3]). Sehr treffend weist er in bezug auf die Vertretbarkeit elektrisch entgegengesetzter Atome darauf hin, wie in der unorganischen Chemie das Mangan der Übermangansäure durch Chlor vertreten werden

---

[1]) Lehrbuch, 5. Aufl., Bd. I, S. 674. — [2]) C = 6 und O = 8. — [3]) Lieb. Ann. **31**, 119; **32**, 72 (1839).

könne, ohne daß die neue Verbindung in ihrem chemischen Verhalten den Basen gegenüber wesentlich verschieden wäre. Darum scheut er sich auch nicht, intraradikalen Sauerstoff anzunehmen und in der Benzoesäure $C_{14}H_{10}O_3$ + Aq. und ihren Umwandlungsprodukten das Radikal $C_{14}H_{10}O_2$ einzuverleiben. 1843 definiert er in seinem Handbuch die organische Chemie als die Chemie der zusammengesetzten Radikale [1]) und sagt über die Eigenart der letzteren, daß sie sich mit Sauerstoff und Schwefel zu Säuren und Basen, manche mit Wasserstoff zu den Wasserstoffsäuren zu vereinigen vermögen. Zu den säurebildenden Radikalen rechnet er „gewisse Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff (Kohlenoxyde), Cyan, Mellan ($C_{18}H_{18}$), Benzoyl-, Cinnamyl-, Salicyl, Acetyl und Formyl". Basenbildende Radikale waren Äthyl, Methyl und andere [2]).

Die meisten deutschen Chemiker der damaligen Zeit adoptierten die von Liebig gegebene Definition der organischen Chemie und nahmen die „Beziehung der einzelnen Verbindungen auf solche Radikale in diesem Sinne an: daß die zusammengesetzten Radikale in den Verbindungen wirklich als besondere Bestandteile enthalten seien; und wenn von diesen Radikalen gelehrt wurde, sie seien nur teilweise wirklich existierend, meistens hypothetisch, so wurde dieses so aufgefaßt, daß einzelne dieser Radikale im freien Zustande bekannt seien, andere nicht" [3]). Wir sehen denn auch viele Chemiker noch in späteren Jahren an der-Arbeit, solche Radikale darzustellen [4]), und wissen, daß diese Bemühungen zu den interessantesten neuen Verbindungen führten, aber in bezug auf die Isolierung der Radikale von gar keinem oder einem Erfolge gekrönt waren, der sich bald als scheinbarer herausstellte [5]).

Hatten sich Liebig und seine Anhänger in manchen Einzelheiten von Berzelius emanzipiert, so standen sie doch zu jener Zeit noch durchaus auf dem Boden seiner dualistischen, elektrochemischen Theorie und befehdeten Ende der dreißiger und Anfang der vierziger Jahre die französischen Chemiker, welche ihnen mit ihrer Substitutions- und Typentheorie zu weit gingen [6]). Es

[1]) Handbuch der organischen Chemie 1843, S. 1. — [2]) Ebendaselbst, S. 8. — [3]) H. Kopp, „Die Entwickelung der Chemie in der neueren Zeit", S. 581. — [4]) Zum Beispiel: Frankland, Lieb. Ann. 71, 171 (1849). — [5]) Erst durch die Entdeckung des Triphenylmethyls, $(C_6H_5)_3C$, hat man ein organisches Radikal kennen gelernt (s. darüber später). — [6]) Erst 1845 schließt sich auch Liebig der unitarischen Theorie an (Kopp, S. 626).

entspann sich ein mit solcher Erbitterung geführter Kampf, daß schließlich jede Partei die Theorie der anderen ignorierte. Da aber in beiden Lagern eine im Grunde richtige Idee verfochten wurde, so kam alsbald jede Partei dazu, die Idee der feindlichen, wenn auch in etwas anderer Form, zu entwickeln. In der Theorie der Paarlinge werden Berzelius und seine Anhänger den Substitutionserscheinungen gerecht, und wie ging es den Verteidigern der Typentheorie? Diese hatten alsbald aufgehört, die dualistische Schreibweise chemischer Formeln, wie sie der elektrochemischen Radikaltheorie entsprach, zu benutzen. Sie hatten dafür „empirische" Formeln eingeführt, indem sie die Ansichten von Dumas über die stellarische Gruppierung der Atome im Molekül zur Richtschnur nahmen und jene Ansichten über Atom und Molekül entwickelten, welche wir im wesentlichen heute noch anerkennen. Gerhardt fand alsbald beim Studium der doppelten Umsetzung chemischer Verbindungen auf Grund der neuen Formeln, daß bei dieser Reaktion stets nur gewisse Atome und Atomgruppen eines Moleküls reagieren, der Rest aber unverändert aus einem Molekül in das andere übergeht. So lebte die Idee der Radikale in dem Begriff der Reste von neuem auf, aber befreit von der dualistischen, elektrochemischen Schlacke und in einer Form, welche den Begriff der gesonderten Existenzfähigkeit eines Radikals ausschloß[1]).

Nun wurden alle neuen Erscheinungen der organischen Chemie, die sich unter anderem aus dem Studium der mehrbasischen Säuren und besonders durch die Entdeckung der gechlorten und gebromten Aniline, wie überhaupt durch das Studium der Amine ergaben, im Sinne der einen wie der anderen Theorie gedeutet und diskutiert. Alsbald ergab sich, daß die Typentheorie unter Zuhilfenahme des Begriffes der Reste die neuen Entdeckungen viel einfacher und zwangloser zu erklären vermochte, als die elektrochemische Radikaltheorie. Es verschmolz dann im Laufe der Jahre die ältere Typentheorie mit der Radikaltheorie (ohne das dualistische elektro-

---

[1]) Gerhardt sagt: „j'appelle radicaux ou résidus les éléments de tout corps qui peuvent être ... transportés dans un autre corps par l'effet d'une double décomposition — —" und später — — „je prends l'expression de radical dans le sens de rapport, et non dans celui de corps isolable ou isolé". Vgl. Schorlemmer, „Der Ursprung usw. der organ. Chemie", S. 57.

chemische Beiwerk) zu einem harmonischen Ganzen, und Gerhardt entwickelte aus den Elementen jener Theorien eine neue Typentheorie, welche nicht nur die Anzahl der schon bekannten Verbindungen leicht zu überblicken und systematisch zu ordnen gestattete, sondern auch viele neue Verbindungen voraussehen ließ und es in vielen Fällen möglich machte, ihre Eigenschaften vorauszusagen.

Gerhardt stellte die organischen Verbindungen in zwei Arten von Reihen zusammen. Die vertikalen Reihen ließen die genetischen Beziehungen der Körper, welche durch chemische Metamorphosen auseinander entstehen, erkennen (heterologe Reihen). In horizontalen Reihen waren die Glieder der heterologen Kolumnen zu homologen und isologen Reihen angeordnet. Diese letzteren konnte er alle von vier einfachen Verbindungen der unorganischen Chemie, den sogenannten Typen, ableiten. Es waren:

$$OH_2$$
$$ClH$$
$$NH_3$$
$$HH.$$

Ersetzt man die Wasserstoffatome dieser einfachen Verbindungen durch die verschiedenen homologen und isologen Radikale, so entstehen die abgeleiteten Glieder der Typen, nach homologen und isologen Reihen geordnet.

Diesen Typen fügte später Kekulé noch den des Methans hinzu und es war eine Zeitlang die Aufgabe vieler Chemiker, einer neu entdeckten chemischen Verbindung ihren Platz im Reihensystem der Typentheorie anzuweisen. Man ermittelte aus den chemischen Reaktionen, besonders aus den doppelten Umsetzungen der betreffenden Verbindung, von welchem Grundtypus sie sich ableitet und welche Radikale die Wasserstoffatome jenes Typus ersetzen. So konnte man das chemische Verhalten einer Verbindung gewissermaßen genetisch aus einem oder auch mehreren Grundtypen ableiten. Die Geschichte einer chemischen Verbindung war damals eine Art Entwickelungsgeschichte aus einer Urform.

Für die weitere Ausbildung der Typentheorie wurde die Annahme sogenannter mehratomiger Radikale durch Williamson (1851) von Bedeutung. Das waren Reste, die zwei Wasserstoffatome in einem Typus ersetzen konnten. Dadurch entstanden die

sogenannten multiplen oder kondensierten (I) und weiterhin die gemischten (II) Typen:

I

II (Oxaminsäure).

So konnte man die Reihen in ungeahnter Weise vermehren.

II.

Geschichte der Strukturchemie 1.

Indem immer kompliziertere Gebäude in großer Zahl entstanden, wurde der Blick mehr und mehr von den Bausteinen und dem sie verkittenden Mörtel abgelenkt. Die ursprünglichen Ideen von der Entstehung chemischer Verbindungen aus entgegengesetzt elektrischen Atomen, die Berzelius im Anschluß an Daltons Hypothese entwickelt hatte, traten teils in den Hintergrund, teils wurden sie von den meisten Chemikern als überwunden angesehen. Ja man betonte es ausdrücklich, daß die Formeln der Typentheorie nichts über die Lagerung der Atome im Molekül aussagen, sondern nur die Beziehungen bei doppelten Umsetzungen und die Reaktionen einer Verbindung zum Ausdruck bringen sollen[1]). Über dem Studium der Klassen und Arten war die Genesis des Individuums zurückgetreten, „im Nebel der Radikale lagen die Atome dem Blicke verhüllt". Vereinzelt wurden freilich Stimmen laut, die betonten, daß es nicht das höchste Ziel unserer Wissenschaft sein könne, die Eigenschaften einer chemischen Verbindung nur aus ihrer Stellung in einem schematischen System abzuleiten. Vielmehr müsse man aus der Natur der Atome, welche die chemische Verbindung zusammensetzen, den chemischen Charakter der letzteren abzuleiten imstande sein, und Frankland und später Blomstrand betonten hier wieder den elektrochemischen Charakter der Atome.

Wir haben ausgeführt, welche Wandlungen der Begriff „Radikal" im Laufe der Zeit in der organischen Chemie durchgemacht hat. Man erkannte, daß sie keine isolierbaren Individuen, sondern Reste sind, die zwar aus einem Körper unverändert

[1]) Kekulé, Lehrbuch, Bd. I, S. 92.

in den anderen übergehen, bei gewissen Reaktionen aber auch Veränderungen in ihrer Zusammensetzung erleiden können. Allmählich gelang es, durch tiefer greifende Zersetzungen einzelne Radikale immer weiter zu zerlegen, und damit lenkte eine naturgemäße Entwickelung die Aufmerksamkeit wieder auf die Elemente, welche jene Radikale zusammensetzen. „Ich halte es für nötig, und, bei dem jetzigen Stande der chemischen Kenntnisse, für viele Fälle für möglich, bei der Erklärung der Eigenschaften der chemischen Verbindungen zurückzugehen bis auf die Elemente selbst, die die Verbindungen zusammensetzen. Ich halte es nicht mehr für die Hauptaufgabe der Zeit, Atomgruppen nachzuweisen, die gewisser Eigenschaften wegen als Radikale betrachtet werden können und so die Verbindungen einigen Typen zuzuzählen, die dabei kaum eine andere Bedeutung als die einer Musterformel haben. Ich glaube vielmehr, daß man die Betrachtung auch auf die Konstitution der Radikale selbst ausdehnen, die Beziehungen der Radikale untereinander ermitteln, und aus der Natur der Elemente ebensowohl die Natur der Radikale, wie die ihrer Verbindungen herleiten soll.“ Mit diesen Worten lenkte A. Kekulé [1]) im Jahre 1858 den Blick seiner Fachgenossen wieder auf die Bausteine der Moleküle zurück. Aber ungehört wären seine Worte verhallt, hätte er sich nicht auch über die Eigenart des Mörtels geäußert, der diese Bausteine zusammenhält. Er tat dies, nachdem er den Begriff von der „Basizität“ oder „Atomigkeit“ weiter ausgebildet hatte.

Schon zu Berzelius' Zeiten hatte man bei Säuren und Basen von einer im voraus bestimmten „Sättigungskapazität“ gesprochen und darunter das Vermögen dieser Körper, sich in ganz bestimmten Verhältnissen miteinander verbinden zu können, verstanden. Diesen Begriff der Sättigungskapazität übertrug Frankland [2]) auf die Atome der Elemente und erweiterte ihn gemeinsam mit H. Kolbe u. a. [3]). Die Elemente N, P, Sb und As z. B. bilden chemische Verbindungen, in denen stets drei oder fünf Äquivalente anderer Elemente vorhanden sind. Die Affinität eines sich verbindenden Atoms jener Elemente wird danach stets durch dieselbe Zahl der zutretenden Atome befriedigt. Diese

[1]) Lieb. Ann. **106**, 136—137 (1858). — [2]) Ebendaselbst **85**, 368 (1853). — [3]) Anmerkung: Die ausführliche Geschichte dieser Frage s. in E. v. Meyers „Geschichte der Chemie“, 3. Aufl., 1905, S. 286 ff.

Eigenschaft, stets eine bestimmte Anzahl anderer Atome oder Atomgruppen an sich zu fesseln, nannte man die „Atomigkeit“ oder „Basizität“ eines Elementes. Das ist im Grunde dasselbe, was wir heutzutage mit „Wertigkeit“ bezeichnen, ein Wort, das A. W. v. Hofmann einführte.

Diesen schon früher geschaffenen Begriff nahm Kekulé auf und erweiterte ihn zunächst auf dem Boden der Typentheorie. Er wies 1857 darauf hin, daß H, Cl, Br, K usw. zu den einatomigen (einbasischen), O und S zu den zweiatomigen (zweibasischen) Elementen gehören und daß N, P, As u. a. imstande sind, drei einatomige Atome oder Radikale an sich zu fesseln, also dreiatomig (dreibasisch) zu fungieren. Ein Jahr später dehnte er seine Spekulationen auch auf den Kohlenstoff aus und seine diesbezüglichen Ausführungen sind grundlegend für die weitere Entwickelung der theoretischen Ansichten in der organischen Chemie geworden[1]). „Betrachtet man die einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs (CH_4, CH_3Cl, $CHCl_3$, CCl_4, CO_2, $COCl_2$, CS_2, HCN usw.), so fällt es auf, daß die Menge Kohlenstoff, welche die Chemiker als geringstmögliche, als Atom erkannt haben, stets vier Atome eines einatomigen oder zwei Atome eines zweiatomigen Elementes bindet, daß allgemein die Summe der chemischen Einheiten der mit einem Atom Kohlenstoff verbundenen Elemente gleich vier ist. Dies führt zu der Ansicht, daß der Kohlenstoff vieratomig (oder vierbasisch) ist.“

„Der Kohlenstoff reiht sich demnach den drei früher besprochenen Gruppen von Elementen als ... Repräsentant ... einer vierten Gruppe an.“

Indem Kekulé den Begriff der Atomigkeit von früheren Autoren übernommen und auf den Kohlenstoff übertragen hatte[2]), entwickelte er ihn in einem Punkte wesentlich abweichend von seinen Vorgängern. Er trat für absolute Konstanz der Atomigkeit ein, und zwar aus einem tieferen Grunde.

Die Daltonsche Atomtheorie erklärte ohne weiteres das Gesetz der konstanten Proportionen. Bei dem Gesetz von den multiplen Proportionen war aber nicht einzusehen, warum die Atome der verschiedenen Elemente sich stets in bestimmter

---

[1]) Lieb. Ann. **106**, 153—154 (1858). — [2]) Die Vieratomigkeit des Kohlenstoffs war von Frankland und Kolbe schon früher erörtert worden.

multipler Anzahl aneinanderlagern und nicht in beliebiger. Hatte aber ein Atom von Natur aus eine ganz bestimmte, stets konstante Atomigkeit (Wertigkeit), so konnte es sich auch nur mit einer ganz bestimmten Anzahl anderer Atome verbinden und das Gesetz der multiplen Proportionen war eine selbstverständliche Folgerung seiner Annahme. In Kekulés Auffassung blieb deshalb die Konstanz der Wertigkeit eine Fundamentaleigenschaft der Atome, die ebenso unveränderlich sein muß wie das Atomgewicht selbst.

So entstand seit 1858 eine neue Theorie der chemischen Verbindungen, die Kekulé[1]) im Jahre 1864 in schöner Abrundung und sehr allgemeiner Form gab. In dieser Theorie gingen im Laufe der Zeit eine Anzahl theoretischer Spekulationen auf, die von anderen Forschern, wie Frankland, Kolbe, Erlenmeyer sen. und anderen freilich in abweichender Form entwickelt worden waren. So ist sie die Wiege der Strukturchemie geworden und sei hier im Auszuge mitgeteilt:

Die Moleküle der chemischen Verbindungen bestehen aus einer Aneinanderlagerung von Atomen. Diese Aneinanderlagerung hat ihre Ursache in einer besonderen Art der Anziehung. Manche Atome haben nur ein, manche mehrere Anziehungszentren, und danach unterscheidet man ein- und mehratomige (-basische, -wertige) Atome von Elementen.

Bei allen Vereinigungen von Atomen sättigen sich die Affinitätseinheiten (Valenzen) eines Atoms ganz oder zum Teil mit einer gleichen Anzahl eines oder mehrerer anderer Atome.

Dabei können sich gleichartige Atome ebensogut miteinander als mit ungleichartigen verbinden, und man kann sich durch diese Annahme erklären, warum manche Elemente anderen gegenüber mit verschiedener Wertigkeit fungieren. „Für Substanzen z. B., die mehrere Atome Kohlenstoff enthalten, muß man annehmen, daß ein Teil der Atome wenigstens ebenso durch die Affinität des Kohlenstoffs in der Verbindung gehalten werde, und daß die Kohlenstoffatome selbst sich aneinanderlagern, wobei natürlich ein Teil der Affinität des einen gegen einen ebenso großen Teil der Affinität des anderen gebunden wird[2]).“

[1]) Compt. rend. 58, 510 (1864). Vgl. auch Rich. Anschütz, „Über Lohschmidts graphische Formeln, ein Beitrag zur Geschichte der Benzoltheorie.“ Ber. 45, 539 (1912). — [2]) Lieb. Ann. 106, 154 (1858).

Die Verbindungen, in denen die Atome wechselseitig durch ihre Affinitäten zusammengehalten werden, nannte Kekulé „atomistische“ oder „wahre chemische“ Verbindungen. Sie bestehen aus Molekülen, die im Dampfzustande existieren können.

Von den „atomistischen“ Verbindungen unterschied er die „molekularen“. Letztere können sich aus den ersteren in folgender Weise bilden.

Da Moleküle verschiedener atomistischer Verbindungen miteinander reagieren, so muß eine Anziehung auch zwischen den Atomen, die verschiedenen Molekülen angehören, stattfinden. Diese Anziehung ruft eine Annäherung und Aneinanderlagerung von Molekülen hervor, die stets chemischen Zersetzungen vorausgeht. Es kann nach dieser Aneinanderlagerung nun entweder chemische Umsetzung stattfinden, oder wenn diese Umsetzung durch die Natur der Moleküle unmöglich ist, bleibt es eben bei dieser Annäherung. Die zwei Moleküle kleben sich sozusagen aneinander und bilden eine Gruppierung, die mit einer gewissen Stabilität ausgestattet ist. Letztere ist freilich kleiner als die der „atomistischen“ Verbindungen, und das erklärt uns, warum die „Molekular“verbindungen keine Dämpfe bilden, sondern sich durch die Wärme zersetzen und dabei in die atomistischen Verbindungen zerfallen.

Stickstoff, Phosphor usw. rechnete Kekulé zu den dreiatomigen Elementen, NH_3 und PCl_3 zu den „atomistischen“, $NH_3 . HCl$, $PCl_3 . Cl_2$ zu den molekularen Verbindungen.

Schon in ihrem Entwickelungsstadium wurde Kekulés Theorie heftig angegriffen. Die Schüler und Anhänger des Berzelius hielten an der Ansicht fest, daß der elektrochemische Gegensatz bei der Vereinigung der Atome eine Rolle spiele und daß die Atomigkeit wechselnden Wert habe.

Mit der ganzen Kraft seiner bedeutungsvollen Persönlichkeit und mit einer Kritik, die weit über das übliche Maß wissenschaftlicher Polemik hinausging, bekämpfte vor allem Hermann Kolbe die Weiterentwickelung der Kekuléschen Ansichten bis an sein Lebensende. Er suchte auch den elektrochemischen Gegensatz als ursächlichen Faktor bei der Vereinigung der Atome beizubehalten, aber er erreichte das Gegenteil. Wie in stillschweigender Übereinstimmung verzichteten Kekulé und seine immer zahlreicher werdenden Anhänger mehr und mehr auf eine Wider-

legung, und der elektrochemische Gegensatz ward fast völlig ausgeschaltet. Nicht ganz so ging es freilich mit Kekulés Hypothese von der Konstanz der Atomigkeit.

Aus den Verbindungen des Stickstoffs hatte Gerhardt 1856 abgeleitet, daß dieses Element bald drei-, bald fünfwertig fungiert. Nach derselben Methode hatten dann Frankland, Williamson, Couper, Kolbe und andere mehr für viele Elemente die Atomigkeit abgeleitet und auch die Ansicht geäußert, daß der Kohlenstoff im Äthylen, in der Akrylsäure usw. zweiatomig (zweiwertig) wirke. Daraus gestaltete sich zum Teil im Kampfe mit Kekulés Hypothese die Theorie von der „maximalen Sättigungskapazität". Nach ihr haben die Atome aller Elemente eine bestimmte begrenzte Anzahl von Anziehungspunkten (Affinovalenten), durch die sie Atome anderer Elemente anziehen können. Die größte Anzahl von Affinovalenten, die ein Atomgewicht eines Elementes zur Geltung zu bringen vermag, bezeichnet man als „maximale Sättigungskapazität".

Sie wurde beim Stickstoff und Kohlenstoff durch die Zahlen fünf und vier ausgedrückt. Verbindungen, in denen die Elemente mit ihrer maximalen Sättigungskapazität wirken (NH_4Cl, $CHCl_3$ usw.) nannte Erlenmeyer „gesättigte" Verbindungen. In vielen Körpern wirken indessen die Elemente nicht mit ihrem maximalen Sättigungsvermögen, sondern betätigen eine geringere Anzahl von Affinovalenten (z. B. in NH_3, C_2H_4, C_2H_2 usw.). Diese Verbindungen bezeichnete Erlenmeyer als „ungesättigt".

Aber Kekulé bekämpfte die Theorie der maximalen Sättigungskapazität[1]) und blieb bei seiner Annahme steter Konstanz der Valenz, der er die Wichtigkeit eines Naturgesetzes beilegte.

In der weiteren geschichtlichen Entwickelung ist weder die Hypothese von der maximalen Sättigungskapazität, noch die von der absoluten Konstanz der Valenz zum alleinigen Siege gelangt. Jene trat mehr und mehr in den Hintergrund und wurde erst neuerdings wieder ans Licht gezogen; diese erfocht nur einen teilweisen Sieg. Die meisten Chemiker nahmen allmählich an, daß bei einem Teil der Elemente die Basizität wechseln könne und daß z. B. der Stickstoff bald drei- und bald fünfwertig fungiere. Beim Kohlenstoff aber setzte es Kekulé durch, daß

[1]) Compt. rend. 58, 512 (1864).

die weitaus größte Mehrzahl seiner Fachgenossen dies Element als in der Regel konstant vieratomig ansah. Das gelang ihm durch seinen Einfluß auf die Entwickelung der sogenannten Strukturchemie.

Nachdem durch Cannizzaro der Unterschied zwischen Atom und Äquivalent scharf präzisiert und Klarheit über die Größe der Atomgewichte geschaffen war, hatten es außer Kekulé andere Forscher, besonders Butlerow, Erlenmeyer und andere, teils durch Annahme wechselnder Sättigungskapazität, teils durch Vorhandensein von Affinovalenten in den Atomen versucht, tieferen Einblick in den Bau der chemischen Verbindungen zu erhalten. Ja, Butlerow war anfangs der sechziger Jahre noch weiter gegangen als Kekulé und bezeichnete es als die künftige Aufgabe des Chemikers, „die Art und Weise der gegenseitigen Bindung der Atome in einem Molekül" oder, wie er es zuerst nannte, die „Struktur" einer chemischen Verbindung festzustellen. Erlenmeyer, im wesentlichen demselben Ziel zustrebend, bezeichnete das Bild des gegenseitigen Zusammenhanges der Atome im Molekül mit dem Ausdruck „Konstitution".

Auf Grund der Annahme der Vierwertigkeit und Selbstbindungsfähigkeit des Kohlenstoffs gelang es, diese stolze Aufgabe erfolgreich zu lösen. Schon 1861 begann Kekulé damit, bildliche (sogenannte graphische) Darstellungen zu benutzen, die den Zusammenhang der Atome im Molekül zum Ausdruck bringen sollten. In Erweiterung von Atombildern, die schon Berzelius benutzt hatte, wurden die Atome verschiedener „Basizität" (Atomigkeit, Wertigkeit) durch verschiedene Größe dargestellt. Das Bild der einbasischen war ein einfacher kleiner Kreis, das der zwei-, drei- und vierbasischen zwei, drei, vier gewissermaßen zusammenfließende Kreise. Salzsäure, Wasser, Ammoniak, Methan und Cyanwasserstoff erhielten z. B. folgende graphische Formeln[1]):

[1]) Kekulé, Lehrbuch I, S. 160 und 162. Kekulé betont ausdrücklich, daß die so gezeichneten Kreise keineswegs der relativen Größe der betreffenden Atome entsprechen, sondern daß sie nur die Größe der Basizität (Wertigkeit) ausdrücken sollen.

Diese Bilder, heute längst verlassen, bedeuteten für jene Zeit einen eminenten Fortschritt[1]), denn sie vermittelten dem menschlichen Geiste zum ersten Male genauere Vorstellungen von dem Zusammenhang der Atome in den Molekülen. Sie leiteten von der Typentheorie direkt in die Strukturchemie hinüber. Bald benutzte Erlenmeyer statt jener Kreisbilder die Buchstabensymbole der Elemente (z. B. C, N, O, H) und deutete deren Affinovalenz (d. i. „Basizität", „Wertigkeit") durch Striche an, jedem Element so viele Striche erteilend, als es Valenzen besaß. Diese Schreibweise trat mehr und mehr an die Stelle der graphischen Formeln und hat sich bis auf den heutigen Tag erhalten.

So entstanden zu Ende der sechziger und Anfang der siebziger Jahre des vorigen Jahrhunderts die „Struktur"- oder „Konstitutionsformeln" in der Schreibweise, wie wir sie heute noch benutzen.

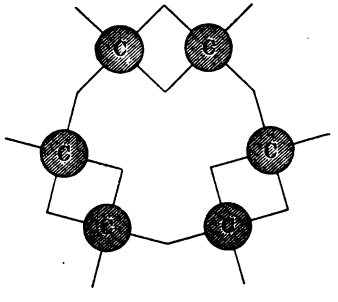
Bei den „gesättigten" Verbindungen war es Kekulé leicht gelungen, die konstante Vierwertigkeit des Kohlenstoffs zu erweisen. Mehr Schwierigkeiten verursachten ihm die „ungesättigten" Körper. Zuerst nahm er in deren Molekülen eine dichtere Lagerung der Atome an, ohne sich näher über die Eigenart dieser Lagerung auszusprechen[2]). Als er sich dann durch seine Experimentaluntersuchungen über die ungesättigten Säuren davon überzeugt hatte, daß Äthylenderivate chemisch wirklich ein ungesättigtes Verhalten zeigen und auffallend leicht Wasserstoff, Brom usw. addieren, machte er die Hypothese, „daß zwei Verwandtschaftseinheiten der im Molekül enthaltenen Kohlenstoffatome nicht gesättigt, also gewissermaßen frei in der Verbindung enthalten seien"[3]). „An der Stelle des Moleküls, wo die beiden Wasserstoffatome fehlen, sind zwei Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs nicht gesättigt, es ist an der Stelle gewissermaßen eine Lücke. Daraus erklärt sich die ausnehmende Leichtigkeit, mit welcher diese Substanzen sich durch Addition mit Wasserstoff oder mit Brom vereinigen. Die freien Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs haben ein Bestreben, sich zu sättigen und so die Lücke auszufüllen[4])."

---

[1]) Blomstrand sagt 1869, l. c., S. 67: „Schon durch das bloße Einführen dieser graphischen Formelsprache in ihrer neuen erweiterten Form hat Kekulé ohne Frage genug geleistet, um seine wissenschaftliche Ehre bleibend zu begründen. — [2]) Lehrbuch I, S. 166. — [3]) Kekulé, Lehrbuch II, S. 251. — [4]) Kekulé, Lehrbuch II, S. 258 (1866).

Diese Annahme hat Kekulé bald wieder verlassen, und derselbe Band seines Lehrbuches, dem die obigen Zitate entnommen sind, enthält bereits die Keime für unsere heutigen Ansichten. Sie entwickelten sich aus seiner Theorie über die Konstitution des Benzols.

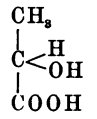
Aus der Tatsache, daß bei tiefer eingreifenden Reaktionen aus den sogenannten aromatischen Substanzen stets einfache Derivate des Benzols entstehen, schloß Kekulé, daß sie Derivate des Benzols sind. Um nun die atomistische Konstitution dieses Körpers auf Grund der konstanten Vierwertigkeit des Kohlenstoffs zu erklären, stellte Kekulé zwei wesentliche neue Hypothesen auf über die Art, wie Kohlenstoffatome sich aneinanderlagern. Nicht nur durch eine, sondern auch durch zwei Verwandtschaftseinheiten (Valenzen) sollten sie sich binden und nicht allein zu einer offenen, sondern auch zu einer in sich geschlossenen Kette sollten sie sich vereinigen können. In einer graphischen Formel, die 1865 erschien:



sehen wir zum ersten Male doppelte Bindungen und einen Ring von sechs Kohlenstoffatomen.

In der Folge zeigte es sich, daß man durch diese neuen Hypothesen die gegenseitige Bindung der Atome im Molekül zum Ausdruck bringen konnte, ohne die konstante Vierwertigkeit des Kohlenstoffs preiszugeben. Die nun immer mehr aufkommenden „Struktur"- oder „Konstitutionsformeln" gestatteten es, die so zahlreichen organischen Verbindungen nicht nur ebenso leicht zu übersehen wie die der Typentheorie, sondern auch den inneren Bau der Moleküle, d. h. den gegenseitigen Zusammenhang der Atome klar zu erkennen. Besonders anschaulich ließ sich aber die Ursache der zahlreichen Isomerien darstellen und fast alle

bisher unerklärten Isomeriefälle konnten durch verschiedenartige Anordnung der Atome in den Molekülen erklärt werden. Nur eine kleine Gruppe von Körpern gleicher qualitativer und quantitativer Zusammensetzung widerstand allen Versuchen, ihre Verschiedenheit durch Strukturformeln auszudrücken. Das waren die sogenannten „physikalischen“ Isomeren. Kekulé hatte ihnen diesen Namen gegeben, weil sie chemisch fast nicht zu unterscheiden waren, physikalisch aber oft geradezu Gegensätze zeigten. Denn während das eine Isomere die Ebene des polarisierten Lichtes um einen bestimmten Betrag nach rechts drehte, lenkte das andere sie um den gleichen Betrag nach links oder auch gar nicht ab. Hierher gehörten die Weinsäure, Traubensäure, Asparginsäure, Äpfelsäure und andere mehr. Die klassischen Untersuchungen von Pasteur hatten hier schon grundlegende Resultate ergeben. Diesen Isomeren reihte Johannes Wislicenus noch die Milchsäuren an. Im Jahre 1869 hatte er unzweideutig festgestellt, daß die Milchsäure aus saurer Milch und die sogenannte Fleischmilchsäure beide α-Oxypropionsäure sind und daß man beiden nur die eine Strukturformel:



zuerteilen könne. „Es ist somit der erste sicher konstatierte Fall gegeben, daß die Zahl der Isomerien die der Strukturmöglichkeiten übersteigen kann. Tatsachen wie diese werden dazu zwingen, die Verschiedenheit isomerer Moleküle durch verschiedene Lagerung der Atome im Raume zu erklären und sich nach bestimmten Vorstellungen darüber umzusehen“ [1]).

Noch 1861 hatte Butlerow [2]) mit Entschiedenheit den Gedanken zurückgewiesen, als ob er in seiner Auffassung von der „Struktur“ chemischer Verbindungen die Erkenntnis der räumlichen Lagerung der Atome im Molekül einschließe. Aber schon 1869 stellte außer J. Wislicenus auch Blomstrand [3]) die Notwendigkeit dieser Forderung ausdrücklich fest.

Der Hauptstrom der Entwickelung schob diese Ausnahmen einstweilen zur Seite und förderte die eminente Fülle dankbarer

[1]) Lieb. Ann. **167**, 343 (1873). — [2]) l. c. — [3]) l. c., S. 69.

Aufgaben, besonders das Benzolproblem, die sich beim Ausbau der Kekuléschen Theorie aufwarfen. Aber schon im Jahre 1874 hatte das Problem der physikalischen Isomerie seinen Meister gefunden.

III.

Geschichte der Strukturchemie II.

Es war Jacobus Henricus van 't Hoff, der damals durch sein Eingreifen diese Lücke nicht nur in vollkommener Weise ausfüllte, sondern auch auf Grund thermodynamischer Betrachtungen Gesichtspunkte erörterte, die erst neuerdings eingehendere Würdigung fanden. In Bonn hatte er aus des Meisters Munde die Kekulésche Theorie in ihren Vorzügen und Unvollkommenheiten kennen gelernt. In Paris scheint er mit den Arbeiten Pasteurs über die Weinsäuren eingehendere Bekanntschaft gemacht zu haben[1]). Besonders diesen beiden Quellen ist seine Theorie entsprungen.

„Die moderne chemische Theorie hat zwei schwache Punkte. Sie spricht sich weder über die relative Stellung, welche die Atome im Molekül einnehmen, noch über deren Bewegungsart aus.“ Mit diesen Worten beginnt die deutsche Übersetzung der van 't Hoffschen Broschüre „Die Lagerung der Atome im Raume“. Gewissermaßen als eine Erweiterung und Fortsetzung der hier entwickelten Ideen kann das Werk „Ansichten über organische Chemie“[2]) gelten. In beiden Werken hat sich van 't Hoff über die erwähnten zwei schwachen Punkte ausgesprochen. Zunächst erlangte nur seine Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom Bedeutung in der organischen Chemie. Er begründete damals zuerst die Notwendigkeit der Annahme, daß die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms gegen die Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet sind, dessen Zentrum vom Kohlenstoffatom selbst eingenommen wird, und daß sie nicht in einer Ebene liegen, wie die oben zitierte Formel Kekulés es zum Ausdruck brachte. Setzt man eine solche tetraedrische Anordnung der Valenzen des Kohlenstoffatoms voraus, so entstanden bei Verbindungen von der Struktur

---

[1]) E. Cohen, „Jac. Henr. van 't Hoff“, S. 12. Leipzig, Engelmann, 1899. — [2]) Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1878.

der α-Oxypropionsäure, der Dioxybernsteinsäure usw. verschiedene Lagerungen der Atome im Raume, auf die man die gegenseitige Verschiedenheit der „physikalischen Isomeren", wie Milchsäuren, Äpfelsäuren, Weinsäuren usw., zurückführen konnte. Nicht allzu rasch, aber dann in größter Üppigkeit entwickelte sich auf Grund der van 't Hoffschen Vorstellungen vom asymmetrischen Kohlenstoffatom die Stereochemie[1]), die hier nur so weit berücksichtigt werden kann, als sie unsere Theorien beeinflußt.

Im Jahre 1885 gelang es A. v. Baeyer, auf dem neuen Modell des Kohlenstoffatoms fußend, eine große Anzahl bisher unbegründeter Annahmen über die Konstitution organischer Verbindungen kausal zu begründen und Direktiven zu geben, die auf die weitere Forschung von fruchtbarstem Einflusse waren. Hier zeigte es sich so recht, wie wesentliche Fortschritte man mit dem Kohlenstoffmodell van 't Hoffs machen konnte.

Im Benzol hatte Kekulé zuerst eine ringförmige Anordnung der Atome angenommen. Daran anknüpfend hatte man ähnliche Ringe in den Molekülen des Pyridins, Chinolins, Naphtalins, des Thiophens, Pyrrols, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexamethylens vorausgesetzt. Diese Annahmen, so einleuchtend sie die relative Beständigkeit jener Atomkomplexe erklärten, schlossen doch eine Willkürlichkeit in sich. Man konnte keinen kausalen Grund für sie anführen und eine ganze Gruppe von Einwendungen gegen Kekulés Benzolformel richtete sich gegen die Annahme einer ringförmigen Anordnung der Atome.

A. v. Baeyer[2]) ging bei seinen Betrachtungen von einem Kugelmodell des Kohlenstoffs aus, in dem die vier Valenzen durch vier gleich lange Drähte dargestellt sind, deren Enden, miteinander verbunden, die Ecken eines regulären Tetraeders bilden würden. Dann schließt jede Valenz mit der anderen einen Winkel von 109° 28′ ein. Versucht man es, mehrere Kohlenstoffatome ohne Zwang, durch einfache Bindung, so aneinander zu ketten, daß die Schwerpunkte in einer Ebene liegen, so erhält man entweder eine Zickzacklinie oder eine mehr oder weniger ringförmige Gruppierung, wobei freilich ein Ring noch nicht gebildet zu werden braucht. Man sieht aber am Modell, daß sich ein Ring

[1]) Vgl. die Lehrbücher der Stereochemie von van 't Hoff, Hantzsch, Bischoff-Walden, A. Werner, E. Wedekind u. a. — [2]) Ber. 18, 2278 (1885).

leicht bilden kann, wenn fünf Kohlenstoffatome vorhanden sind, denn dann berühren sich bei ringförmiger Lage eine Valenz des ersten und eine des fünften Kohlenstoffatoms. Versucht man es, einen Ring aus vier oder drei Kohlenstoffatomen herzustellen, so gelingt das nur, wenn man die Valenzen zusammenbiegt. Baeyer macht nun die Annahme, daß die Valenzkraft stets in ihrer Richtung wirkt, daß sie jeder Ablenkung einen Widerstand entgegensetzt und daß, wenn eine Ablenkung erfolgt ist, eine ähnliche Spannung im Molekül zurückbleibt, wie sie elastische Stäbe des Modells in entsprechender Lage zeigen würden. Dann ist es leicht ersichtlich, warum ein Ring von fünf Kohlenstoffatomen sehr beständig ist, daß dagegen in einem solchen von vier und drei Atomen Spannungen vorhanden sein müssen, die die Beständigkeit der Moleküle herabmindern. Als Baeyer die Ablenkung je einer Valenz für eine Anzahl von Kohlenstoffringen unter der Voraussetzung berechnete, daß die Schwerpunkte der Kohlenstoffatome in einer Ebene liegen, fand er folgende Zahlen:

Im	Trimethylenring	wird	je	eine	Valenz	um	$24^0\,44'$ } nach innen
„	Tetramethylenring	„	„	„	„	„	$9^0\,44'$ } abgelenkt,
„	Pentamethylenring	„	„	„	„	„	$0^0\,44'$ }
„	Hexamethylenring	„	„	„	„	„	$5^0\,16'$ } nach außen
„	Heptamethylenring	„	„	„	„	„	$9^0\,33'$ } abgelenkt.

Danach müßte der Pentamethylenring entschieden der beständigste sein und die Erfahrung bestätigt dies und zeigt, daß er sich auch am leichtesten bildet. Es ergab sich indessen, daß die Hexamethylenringe sich zwar weniger leicht bilden als die des Pentamethylens, daß sie diesen an Beständigkeit aber nicht so nachstehen, wie es nach der Ablenkung zu erwarten wäre. Zieht man aber in Betracht, daß im Hexamethylenring die Schwerpunkte der Kohlenstoffatome nicht notwendig in einer Ebene zu liegen brauchen, so zeigt das Modell, daß sich auch sechs Kohlenstoffatome ohne Spannung zu einem Ringe vereinigen können. Damit ist die Beständigkeit des Hexamethylenringes erklärt. Indessen hängt die Beständigkeit eines Kohlenstoffringes nicht nur von der Gliederzahl, sondern auch in hohem Maße von der Substitution an den Ringkohlenstoffatomen ab [1]).

[1]) Vgl. J. v. Braun a. a. O.

So ergab sich das, was zuerst eine immerhin bedenkliche und viel angefochtene Hypothese war, als eine logische Folgerung aus den Annahmen über die Natur des Kohlenstoffs, und im Jahre 1885 konnte A. v. Baeyer in sieben Sätzen alles zusammenfassen, was damals von der Mehrheit der Chemiker über die Eigenart des Kohlenstoffatoms angenommen wurde[1]):

„1. Das Kohlenstoffatom ist in der Regel vierwertig.

2. Die vier Valenzen sind untereinander gleichwertig. Beweis: Es gibt nur ein Monosubstitutionsprodukt des Methans.

3. Die vier Valenzen sind im Raume gleichmäßig verteilt und entsprechen den Ecken eines in eine Kugel einbeschriebenen regelmäßigen Tetraeders.

4. Die mit den vier Valenzen verbundenen Atome oder Gruppen können nicht ohne weiteres ihre Plätze untereinander austauschen. Beweis: Es gibt zwei Tetrasubstitutionsprodukte a, b, c, d des Methans. Le Bel-van 't Hoffsches Gesetz.

5. Die Kohlenstoffatome können sich untereinander entweder mit 1, 2 oder 3 Valenzen verbinden.

6. Diese Verbindungen bilden entweder offene oder ringartig geschlossene Ketten.

Diesen fast allgemein angenommenen Sätzen möchte ich noch folgenden anreihen:

7. Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms wirken in den Richtungen, welche den Mittelpunkt der Kugel mit den Tetraederecken verbinden und welche miteinander einen Winkel von 109° 28′ machen.

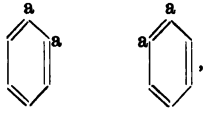
Die Richtung dieser Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, die jedoch mit der Größe der letzteren wachsende Spannung zur Folge hat.“

Auf Grund dieser Sätze unterwarf Baeyer die bedeutendste Streitfrage der organischen Chemie einem erneuten kritisch-experimentellen Studium, nämlich die Frage nach der Konstitution des Benzols. Bisher hatte man in der Hauptsache Stellungsfragen und Spaltungsprodukte beim Benzol und seinen Derivaten diskutiert und untersucht, ohne aber eine entscheidende Auswahl zwischen einer Anzahl ziemlich gleich wahrscheinlicher Formeln treffen zu können. Baeyer studierte jetzt den schrittweisen Über-

[1]) Ber. 18, 2278 (1885).

gang von Körpern der Fettreihe zu Benzolderivaten und den umgekehrten Prozeß. Diese klassischen Arbeiten sind die Wiege der jetzt am meisten diskutierten neueren Theorien.

Von all den aufgestellten, mit Eifer und Geschick verteidigten Benzolformeln wurde die Kekulésche damals von den Chemikern am meisten benutzt. Zwar ließen sechs abwechselnd durch einfache und doppelte Bindung ringförmig vereinigte Kohlenstoffatome theoretisch zwei Orthosubstitutionsprodukte voraussehen, nämlich:



die nie gefunden wurden. Indessen ließ man in der Zeit der Blüte der kinetischen Gastheorie Kekulés Oszillationshypothese [1]), die diese Schwierigkeit umging, gern gelten.

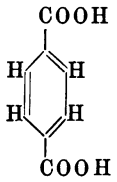
Durch seine in obiger Formel vorausgesetzten drei doppelten Bindungen ließ sich beim Benzol in erhöhtem Maße ein ungesättigter Charakter erwarten. Es hätte besonders starke Neigung zur Addition von Wasserstoff, Halogenwasserstoff, Halogen usw. und besonders große Unbeständigkeit gegen Permanganat zeigen müssen. Formell genügt auch das Benzol und seine Derivate der ersten Forderung und eine der ersten und wichtigsten Feststellungen Baeyers war der Nachweis, daß Hexahydrobenzol und Hexamethylen identisch sind. Aber Baeyer konstatierte einen höchst wichtigen graduellen Unterschied der Benzolderivate den Fettkörpern gegenüber in der Aufnahmefähigkeit von Wasserstoff usw.

Während die weitaus meisten ungesättigten Verbindungen der Fettreihe Wasserstoff, Halogen usw. leicht, schon bei Zimmertemperatur, oft unter heftiger Reaktion, addieren, bedarf der gleiche Prozeß in der Benzolreihe langer Einwirkung in der Wärme oder im Sonnenlicht.

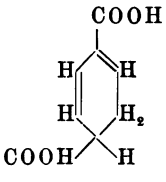
Der zweiten Forderung (Unbeständigkeit gegen Permanganat) kommen diejenigen seiner Derivate, welche keine leicht oxydierbaren Seitenketten haben, entweder gar nicht oder nur höchst

[1]) Lieb. Ann. **162**, 86 (1872).

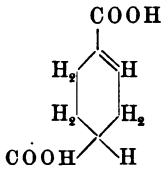
unvollkommen nach. Ungesättigte Verbindungen der Fettreihe werden von Permanganat schon in der Kälte sofort oxydiert, auf Benzol und z. B. seine Carbonsäuren wirkt dies Reagens in der Kälte so gut wie gar nicht ein. Kurz, die doppelte Bindung zeigt in der Fettreihe[1]) und im Benzolkern ein graduell durchaus verschiedenes Verhalten den typischen Reaktionen der Äthylenbindung gegenüber, und diesen Unterschied studierte Baeyer zunächst besonders eingehend bei den Phtalsäuren und ihren Reduktionsprodukten. Er lagerte z. B. an die Phtalsäure zuerst zwei, dann vier, zuletzt sechs Wasserstoffatome an und erhielt so, neben anderen, die Verbindungen:



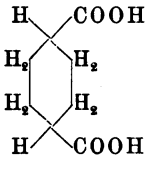
Terephtalsäure



$\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure



Δ^{1}-Tetrahydroterephtalsäure



Hexahydroterephtalsäure

Die Terephtalsäure ist, trotz ihrer drei doppelten Bindungen, gegen Permanganat sehr beständig und addiert auch Halogen nur sehr schwer. Dies Verhalten ändert sich mit einem Schlage bei den Dihydro- und Tetrahydroterephtalsäuren. Die Dihydroverbindungen addieren leicht vier, die Tetrahydroverbindungen leicht zwei Atome Brom, und beide sind so unbeständig gegen Permanganat, daß man glaubt, Verbindungen der Fettreihe vor sich zu haben.

Als nun Baeyer die umgekehrte Reaktion vornahm und die Hydroterephtalsäuren wieder zu Phtalsäure oxydierte, beobachtete er das analoge Verhalten: der ungesättigte Charakter der Hydrokörper war beim Benzolderivat wieder verloren gegangen. Verschwunden war die bei den Hydroverbindungen bestehende leichte Additionsfähigkeit für Halogene, verschwunden die Unbeständigkeit gegen Permanganat, kurz alle Eigenschaften der Verbindungen, denen man den Namen „ungesättigt“ beilegt. Beim Übergang der Tetrahydro- in die Dihydroverbindungen, also von Körpern mit einer zu solchen mit zwei doppelten Bindungen, hatte fast

[1]) In den allermeisten Fällen.

immer eine entsprechende Zunahme des ungesättigten Charakters stattgefunden; nach der Bildung dreier Bindungen im Ring erfolgte mit einem Male statt weiterer Zunahme ein solcher Rückgang der ungesättigten Eigenschaften, daß man wieder glauben mußte, einen gesättigten Körper vor sich zu haben. Hatten sich beim sukzessiven reziproken Übergang von Tetrahydro- in Dihydrobenzolderivate die Eigenschaften allmählich und stufenweise geändert, so trat beim Übergang in das eigentliche Benzolderivat eine plötzliche und unvermittelte, eine sprungweise Änderung der Eigenschaften ein.

Alle diese Beobachtungen machte Baeyer auf rein chemisch-experimentellem Wege. In ganz anderer Weise kam Stohmann zum gleichen Resultat.

Um diese Untersuchungen verständlich zu machen, müssen wir etwas weiter ausholen.

Man nimmt bekanntlich an, daß in jedem irgendwie existenzfähigen Molekül eine gewisse Menge von Energie aufgespeichert ist. Bei Molekülen gleicher Art und Konstitution ist diese Energiemenge stets die gleiche. Das gilt ebenso für die Moleküle heterogener wie für die homogener Elemente. Moleküle repräsentieren somit eine gewisse Menge von Energie, welche in irgend einer Form und in bestimmter Quantität (als Wärme, Elektrizität usw.) frei werden kann, wenn die Moleküle in ihre Atome zerfallen. Ein solcher Zerfall von Molekülen findet z. B. bei chemischen Reaktionen statt.

Nehmen wir an, daß die Moleküle A und B so miteinander reagieren, daß die Moleküle C und D gebildet werden, so haben wir die Gleichung:

$$A + B = C + D.$$

Diese Gleichung sagt uns in bezug auf die Energie nichts Bestimmtes und nur Unvollkommenes aus. Wir wissen vor allem nicht, ob die beim Zerfall der Moleküle A und B freiwerdende Energie ganz oder zum Teil in die Verbindungen C und D wieder eingeht. Abgesehen von dem Fall, wo die Energie von $A + B$ gleich der von $C + D$ ist, ist es möglich, daß $A + B$ mehr oder weniger Energie einschließen als $C + D$. Ist der Energieinhalt von $A + B$ größer als der von $C + D$, so muß bei der chemischen Umsetzung Energie frei werden. Für den Fall, daß sie sich ganz in Wärme umsetzt, ist der rechten Seite obiger Gleichung

noch ein Glied zuzufügen, das die bei der Reaktion frei werdende Wärme angibt. Solche Reaktionen heißen bekanntlich „exothermische“. Wenn aber $A + B$ weniger Energie enthalten als $C + D$, so muß zur Verwirklichung obiger Reaktion noch Energie von außen zugeführt werden. In solchen Fällen wird oft der Umgebung Wärme entzogen, die dann als chemische Energie in $C + D$ übergeht. Dann kühlt sich die Reaktionsmasse entsprechend ab und man bezeichnet den Verlauf als „endothermische“ Reaktion.

In der Fettreihe ist nun die Addition von Wasserstoff an eine doppelte Bindung stets eine exothermische Reaktion, wie unter anderen folgende Beispiele beweisen:

$$\underset{\text{Äthylen}}{C_2H_4} + H_2 = \underset{\text{Äthan}}{C_2H_6} + 31{,}9\ \text{Cal.}$$

$$\underset{\text{Propylen}}{C_3H_6} + H_2 = \underset{\text{Propan}}{C_3H_8} + 32{,}5\ \text{Cal.}$$

$$\underset{\text{Fumarsäure}}{C_4H_4O_4} + H_2 = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{C_4H_6O_4} + 32{,}5\ \text{Cal.}$$

Man sieht zugleich, daß bei der Reduktion einer doppelten Bindung der Fettreihe stets annähernd die gleiche Wärmemenge frei wird.

Stohmann[1]) ermittelte nun die thermischen Werte beim Übergang der Benzolkerne in ihre Dihydro-, Tetrahydro- usw. Derivate und fand z. B. bei der Terephtalsäure folgende Zahlen:

$$\underset{\text{Terephtalsäure}}{C_8H_6O_4} + H_2 = \underset{\text{}\Delta^{15}\text{-Dihydroterephtalsäure}}{C_8H_8O_4} - 2{,}8\ \text{Cal.}$$

$$\underset{\text{}\Delta^{15}\text{-Dihydroterephtalsäure}}{C_8H_8O_4} + H_2 = \underset{\text{}\Delta^{1}\text{-Tetrahydroterephtalsäure}}{C_8H_{10}O_4} + 28{,}9\ \text{Cal.}$$

$$\underset{\text{}\Delta^{1}\text{-Tetrahydroterephtalsäure}}{C_8H_{10}O_4} + H_2 = \underset{\text{Hexahydroterephtalsäure}}{C_8H_{12}O_4} + 23{,}2\ \text{Cal.}$$

Man sieht sofort, daß in der ersten Phase der Hydrierung, beim Übergange der Terephtalsäure in ihr Dihydroderivat, das oben angedeutete Gesetz versagt. Es wird nicht nur keine Wärme frei, sondern sogar noch etwas gebunden. Dagegen tritt bei der

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **41**, 13—14, 538 (1890); **45**, 475 (1892); **48**, 447 (1893).

zweiten und dritten Phase der Hydrierung wieder freie Wärme auf. Diese merkwürdigen thermischen Verhältnisse bei der Hydrierung von Benzolderivaten fand man ganz allgemein und insbesondere auch beim Benzol selbst:

$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + H_2 = \underset{\text{Dihydrobenzol}}{C_6H_8} + 0{,}8\ \text{Cal.}$$

$$\underset{\text{Dihydrobenzol}}{C_6H_8} + H_2 = \underset{\text{Tetrahydrobenzol}}{C_6H_{10}} + 25\ \text{Cal.}$$

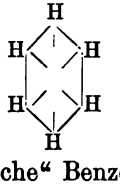
$$\underset{\text{Tetrahydrobenzol}}{C_6H_{10}} + H_2 = \underset{\text{Hexahydrobenzol}}{C_6H_{12}} + 27{,}8\ \text{Cal.}$$

$$\underset{\text{Hexahydrobenzol}}{C_6H_{12}} + H_2 = \underset{\text{Hexan}}{C_6H_{14}} + 11\ \text{Cal.}$$

„In den Körpern mit Benzolkernen ist der thermische Wert des Vorganges der Hydrierung im ersten Stadium ein wesentlich andersartiger als im zweiten und dritten Stadium, und zwar steht er in den beiden letzten Stadien durchaus im Einklange mit den bei der Hydrierung gewöhnlicher Doppelbindungen in der Fettreihe beobachteten Werten“ [1]).

Wenn also ein Benzolkern in sein Dihydroderivat verwandelt wird, muß zuerst ein Widerstand überwunden werden, der die sonst bei der Anlagerung von Wasserstoff an eine doppelte Bindung frei werdende Energie aufbraucht. Ist dieser Widerstand überwunden, dann folgt die weitere Anlagerung gesetzmäßig. Die sprungweise Änderung der Eigenschaften bei der Bildung und der Zerstörung von Benzolderivaten war somit auf physikalischem wie auf rein chemischem Wege sichergestellt. Es können also im Benzolkern nicht drei gleichwertige Doppelbindungen vorhanden sein, wie es Kekulés Formel annimmt. Daher kann diese nicht der richtige Ausdruck für die Konstitution des Benzolkerns sein.

Um diesen Tatsachen gerecht zu werden, nahm Baeyer eine Formel wieder auf, die H. Armstrong [2]) bereits aufgestellt hatte und die folgendermaßen aussieht:



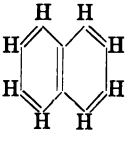
Man nannte sie die „zentrische“ Benzolformel.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **43**, 21 (1891). — [2]) Journ. of the chem. Soc. **51**, 264 (1887).

Bei ihr wird angenommen, daß sich die sechs Valenzen, die in der Kekuléschen Formel zu drei doppelten Bindungen vereinigt sind, in einem besonderen Zustande der Absättigung befinden. Nur sechs Valenzen sollen, infolge ihrer symmetrischen Lage, diese gegenseitige Absättigung (Paralysierung) bewirken können und gewissermaßen einen Gleichgewichtszustand der Sättigung bilden. Werden diesem System auch nur zwei Valenzen, z. B. durch Anlagerung von Wasserstoff, entzogen, so ist das Gleichgewicht gestört und der Zustand der Paralysierung aufgehoben. Die übrigen vier Valenzen, nicht mehr imstande ein gesättigtes System zu bilden, vereinigen sich jetzt zu normalen doppelten Bindungen, die das bekannte ungesättigte Verhalten zeigen. Im Lichte dieser Hypothese ließ sich das gegensätzliche Verhalten der Benzolderivate und ihrer Hydrierungsprodukte leicht überblicken.

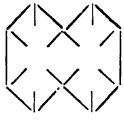
So hatten die Untersuchungen Baeyers mit einem Male ein ganz neues Charakteristikum für die Benzolderivate ergeben. „Nicht die Ringform des Kohlenstoffsystems, auch nicht die Gruppierungen der Kohlenstoffverbindungen, sondern ein besonderer Zustand von sechs Valenzen bedingt die aromatische Eigentümlichkeit[1]).“ Dieser besondere Zustand von sechs Valenzen wurde in der Folge auch der „potentielle“ Zustand genannt.

Bald übertrug man diese Hypothese auch auf andere Verbindungen. Bamberger[2]) entdeckte 1890, daß das aus zwei Benzolkernen zusammengesetzte Naphtalin Reduktionsmitteln gegenüber eine etwas größere Reaktionsfähigkeit besitzt als das Benzol. Es addiert mit viel größerer Leichtigkeit als andere Benzolderivate zwei und vier Atome Wasserstoff; damit ist aber auch eine Grenze erreicht. Der Aufnahme von sechs weiteren Wasserstoffatomen setzt das Naphtalin einen ungleich größeren Widerstand entgegen als der Addition jener ersten vier, so daß man erst in der zweiten Reduktionsphase glaubt, ein Benzolderivat vor sich zu haben. Dies Verhalten war mit der Formel von Erlenmeyer und Graebe:

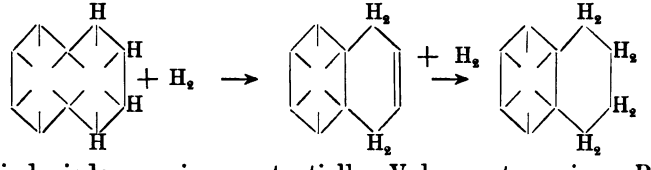


[1]) Lieb. Ann. 257, 47—48 (1890). — [2]) Ebendaselbst, S. 1 ff.

nicht zu erklären. Darum übertrug Bamberger die Baeyersche Hypothese von dem potentiellen Zustand der Valenzen auf das Naphtalin und erteilte ihm folgende Formel:



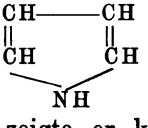
In ihr befinden sich in zwei Ringen je sechs Valenzen in einem potentiellen Zustande, der ähnlich zu denken ist wie in der zentrischen Formel des Benzols. Werden nun bei der Reduktion z. B. zwei Atome Wasserstoff aufgenommen, so muß ein potentielles System unter Bildung doppelter Bindung zerfallen. Das zweite potentielle System kann aber als echtes Benzolsystem weiter bestehen. Wir sehen aus den Formeln, die die Aufnahme von zwei und vier Wasserstoffatomen — im Sinne Bambergers — verbildlichen, warum nun eine Grenze in der Leichtigkeit der Reduktion eintritt:



Wir sind wieder an einem potentiellen Valenzsystem, einem Benzolkern, angelangt, dessen Zerstörung viel mehr Energie erfordert, als doppelte Bindungen.

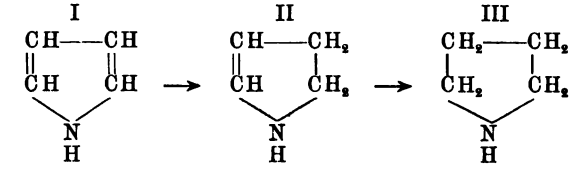
Analoge zentrische Formeln erteilte Bamberger dem Chinolin, Anthracen und Phenanthren.

Inzwischen waren die schönen Arbeiten von Ciamician und Angeli über Pyrrol bekannt geworden. Obwohl dieser Körper:



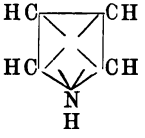
eine Imidogruppe enthält, zeigte er keinen basischen, sondern einen schwach sauren Charakter und gleicht in seinem chemischen Verhalten dem Phenol. Verwandelt man ihn aber durch Anlagerung von zwei und vier Wasserstoffatomen in Dihydro- und Tetrahydropyrrol, so ist der saure Charakter in diesen Verbindungen mit einem Male völlig verschwunden, und eine auffallend starke Basizität ist an seine Stelle getreten.

In der Reaktionsfolge:

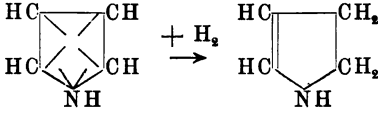


findet von Phase I zu II wieder eine sprungweise, abnormale, von Phase II zu III eine allmähliche und normale Änderung der Eigenschaften statt und dennoch beruht sowohl der Übergang von I zu II wie der von II zu III auf einer Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen an zwei Kohlenstoffatome.

Um diese Abnormität zu erklären, nahm Bamberger an, daß der Stickstoff im Pyrrol fünfwertig, in seinen Hydrierungsprodukten aber nur dreiwertig fungiert und daß im Pyrrol ein ähnliches potentielles System von sechs Valenzen vorhanden ist wie im Benzol. Jedes der vier Kohlenstoffatome gibt eine, der Stickstoff zwei Valenzen zu einem zentrischen Ganzen her und so entsteht das folgende Formelbild für Pyrrol:



Da dies potentielle System nur durch sechs disponible Valenzen bestehen kann, so muß es bei der Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen an das Pyrrol zerfallen. Aus diesem Grunde erfährt beim Übergang der Phase I in II die Konstitution des Pyrrolmoleküls eine tiefgreifende Änderung:



Der Stickstoff ist aus dem fünf- in den dreiwertigen Zustand übergegangen, eine reaktionsfähige Doppelbindung hat sich gebildet, und damit ist die sprungweise Änderung der Eigenschaften bei der Hydrierung erklärt.

Analoge Formeln wurden bald darauf für Indol, Thiophen, Furan und andere Verbindungen aufgestellt. Indessen gelang es

nicht, dieser Theorie bleibende Bedeutung zu verschaffen. Nach Kritiken von Ciamician und Zanetti[1]), Marckwald[2]) u. a. ward sie bald verlassen. Die Wichtigkeit der Tatsachen freilich blieb bestehen und drängte, die zerbrochene Form durch eine neue, passendere zu ersetzen.

Kurz zusammengefaßt hatte das Studium aller dieser Verbindungen folgendes ergeben: Die Benzolderivate und verwandte Verbindungen sind zwar ungesättigt, indessen tritt der ungesättigte Charakter bei ihnen nicht so entschieden hervor wie bei den ungesättigten Verbindungen der Fettreihe. Es existiert ein gradueller Unterschied, den unsere Formeln nicht auszudrücken vermögen, und es existiert ein Zusammenhang zwischen mehreren aufeinanderfolgenden mehrfachen Bindungen.

Indem man die Verhältnisse unter diesem Gesichtswinkel zu betrachten begann, fiel der Blick auch schärfer als früher auf Untersuchungen, die einen Einfluß der mehrfachen Bindungen auf Molekularvolumen, elektrische Leitfähigkeit, besonders aber auf Molekularrefraktion und -dispersion ergeben hatten und die wir noch besprechen werden. Spätere Untersuchungen wiesen diesen Einfluß auch bei anderen physikalisch-chemischen Gebieten, wie Dielektrizitätskonstante, Absorptionsspektrum und andere Eigenschaften organischer Verbindungen nach. 1897 zeigte dann F. Henrich, daß die Reaktionen, welche man früher durch die sogenannte „negative“ Natur gewisser Atomgruppen erklärte, durch deren ungesättigten Charakter bedingt sind, und wir werden sehen, wie bei den tautomeren und anderen molekularen Umlagerungen stets ungesättigte Gruppen in Kombination mit anderen den reagierenden Typus bei jenen Reaktionen ausmachen. Ja, auch die modernsten Spekulationen über den Zusammenhang zwischen Farbe und chemischer Konstitution, über Fluoreszenz usw. basieren auf den Eigenschaften ungesättigter Verbindungen. Diese ungesättigten Körper sind es, die immer neue Probleme aufwerfen, und ihr Studium in chemischer und physikalischer Richtung hat uns über starre und formale Anschauungen der früheren Zeit hinweggeholfen. Der Fortschritt der neueren Zeit liegt in der

[1]) Ber. **24**, 2122 (1891); **26**, 1711 (1893). — [2]) Lieb. Ann. **274**, 331 ff.; **279**, 1 (1894).

Erkenntnis, daß die Affinität nicht ausschließlich in scharf getrennten Einzelteilen (Valenzen) wirkt. Bei den verschiedenartigen Bindungen bleiben vielmehr größere oder kleinere Restbeträge von Affinität übrig, die ihrerseits besondere Eigenschaften und Verbindungsfähigkeiten bedingen.

Sehen wir zu, wie sich diese Erkenntnis Bahn brach.

IV.

J. Thieles Hypothese von den Partialvalenzen.

Wie bereits mitgeteilt, bürgerte sich seit der Mitte des letzten Jahrhunderts die Vorstellung ein, daß das Bestreben der Atome, sich aneinanderzulagern (das ist die chemische Verwandtschaft), durch anziehende Valenzkräfte an diesen Atomen verursacht werde. Wo freie Valenzen waren, da mußte auch chemische Verwandtschaft auftreten. Umgekehrt hätte man schließen müssen, daß überall da, wo chemische Verwandtschaft, also Reaktionsfähigkeit ist, sich auch freie Valenzen vorfinden. Dies vice versa war aber gerade von den organischen Chemikern wenig berücksichtigt worden, wohl hauptsächlich wegen der Konstitutionsformeln, die man allmählich allgemein den ungesättigten Verbindungen zuerteilte. Zwar hatte Kekulé anfangs freie Valenzen (Lücken) in diesen Körpern angenommen. Als man aber beobachtete, daß freie Valenzen immer paarweise auftreten und daß bei allen Versuchen, z. B. Methylen $CH_2=$ darzustellen, Äthylen C_2H_4 resultierte, da nahm man an, daß die bei der Bildung ungesättigter Verbindungen auftretenden freien Valenzen sich untereinander sättigen und doppelte und dreifache Bindungen bilden. Indem man aber mehrfache Bindungen annahm und schrieb, entstanden Formelbilder, die äußerlich das Gegenteil von dem widerspiegelten, was sie zum Ausdruck bringen sollten.

In den Formeln:

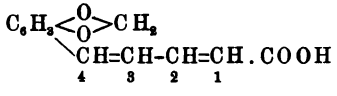
$H_3C\text{-}CH_3$,	$H_2C{=}CH_2$,	$HC{\equiv}CH$
I	II	III

vermutet ein unbefangenes Auge den stärksten Zusammenhalt der Atome in III, den schwächsten in I, während gerade das Umgekehrte der Fall ist. Auf Grund der van 't Hoffschen Hypo-

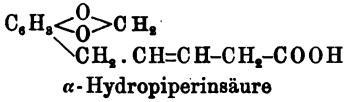
these von den räumlich gerichteten Valenzen des Kohlenstoffs gab zuerst A. v. Baeyer[1]) eine kausale Erklärung für den wahren Sachverhalt durch seine Spannungstheorie. Dazu gesellten sich Erklärungsversuche von Wunderlich[2]), Victor Meyer und P. Jacobson[3]) u. a., und so gelang es auf Grund der oben mitgeteilten Eigenschaften des Kohlenstoffatoms, den gradweise geringeren Zusammenhalt doppelt und dreifach gebundener Kohlenstoffatome gegenüber den einfach gebundenen in plausibeler Weise zu erklären.

Da wies im Jahre 1899 Johannes Thiele[4]) darauf hin, daß man auf Grund obiger Theorien das Verhalten von Körpern mit einer doppelten Bindung zur Not erklären könne, daß sie aber schon im Stiche lassen, wenn man den Eigenschaften der Verbindungen mit zwei benachbarten doppelten Bindungen gerecht werden will.

In einer Reihe von Arbeiten über die Konstitution der Piperinsäure und ihrer Umwandlungsprodukte hatte R. Fittig[5]) mit seinen Schülern festgestellt, daß die Piperinsäure:

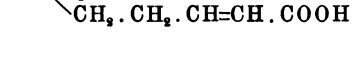


als normales Reduktionsprodukt stets die Säure:



α-Hydropiperinsäure

liefert, daß die Reduktion somit stets zuerst an den Atomen 1 und 4 einsetzt, nicht aber an 1, 2 oder 3, 4. Erst durch Einwirkung von Natronlauge geht obige Dihydrosäure in die isomere β-Hydropiperinsäure:

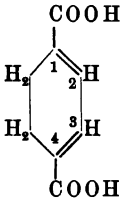


über.

---

[1]) Ber. 18, 2277 (1885). — [2]) Konfiguration organischer Moleküle, Würzburg 1886. — [3]) Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. I. — [4]) Lieb. Ann. **306**, 87 (1899). — [5]) Ebendaselbst **152**, 47; **172**, 158; **216**, 171; **227**, 46 (1888).

Unabhängig von Fittig fand Baeyer[1]) einen analogen Reduktionsverlauf bei der Terephtalsäure. Als er zwei Atome Wasserstoff an die $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure:



anlagerte, addierten diese sich nicht an die Kohlenstoffatome 1 und 2 oder 3 und 4, sondern sie besetzten die Kohlenstoffatome 1 und 4, während zwischen 2 und 3 eine neue doppelte Bindung entstand.

In klarer Erkenntnis der Wichtigkeit dieser Reaktion für die Chemie des Benzolkerns studierte Baeyer in Gemeinschaft mit Rupe[2]) die Additionsfähigkeit der Atomgruppierung:

$$-CH=CH-CH=CH-$$

in der Muconsäure:

$$\underset{1}{COOH}-\underset{2}{CH}=\underset{3}{CH}-\underset{4}{CH}=CH-COOH.$$

Auch hier nahmen zwei sich addierende Atome Wasserstoff oder Halogen stets die Stellen 1 und 4 und nicht 1 und 2 oder 3 und 4 ein. Diesen von Fittig, Baeyer und Rupe studierten Fällen fügte Thiele noch andere bei, und es schien nach diesen Versuchen ein allgemeines Gesetz zu sein, daß bei zwei benachbarten Kohlenstoffdoppelbindungen die Addition stets an den beiden Enden des ungesättigten Systems einsetzt.

Um diese Tatsachen auf Grund der bisherigen Annahmen über die chemische Natur des Kohlenstoffatoms zu erklären, schuf J. Thiele die Theorie von den Partialvalenzen[3]).

Wenn ein Körper mit einer Kohlenstoffdoppelbindung, z. B. Äthylen, mit einem Halogen in Berührung gebracht wird, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhafte Reaktion ein und es verbinden sich zwei Atome Halogen mit den beiden Kohlenstoffatomen, die wir uns durch doppelte Bindung vereinigt denken.

---

[1]) Lieb. Ann. **251**, 271 (1889). — [2]) Ebendaselbst **256**, 1 (1890). — [3]) Ebendaselbst **306**, 87 ff. (1899); **308**, 333 (1899).

Diese Kohlenstoffatome sind also sehr reaktionsfähig und darum müssen sie, nach Thieles Ansicht, freie Valenzen enthalten, freilich Valenzen besonderer Art. Thiele nimmt nicht etwa an, daß da, wo bisher eine doppelte Bindung geschrieben wurde, jetzt einfache Bindung herrscht und einfach zwei Valenzen frei bleiben. Er denkt sich vielmehr z. B. das Äthylen wie bisher so zustande kommend, daß sich vier Valenzen zu einer doppelten Bindung vereinigen. Bei dieser Vereinigung wird aber nicht alle Affinitätskraft der vier Valenzen gegenseitig abgesättigt, sondern nur ein Teil. Dadurch bleibt von jedem Kohlenstoffatom ein Bruchteil von Affinitätskraft übrig, welchem Thiele den Namen „Partialvalenz" beilegt. Um die Partialvalenzen auch bildlich in die Formeln einzuführen, schreibt er sie als eine punktierte Linie ..... zum Unterschied von dem ausgezogenen Strich, mit dem wir sonst eine Valenz bezeichnen.

Analoge Annahmen, wie für die Kohlenstoffatome, macht Thiele für alle Atome, die sich gegenseitig mehrfach binden können und schreibt ihre Formel z. B.:

C=C C=O C=N C=N N=N usw.

Natürlich haben die Partialvalenzen verschiedener Atome verschiedene Größe.

Zunächst ist nun aus den Formelbildern ohne weiteres ersichtlich, warum die ungesättigten Atomgruppen reaktionsfähig sind. Sie enthalten eben freie Valenzen. Aber es ergaben sich auf Grund obiger Annahmen auch ganz neue theoretische Gesichtspunkte, und wir wollen Thieles Theorie entwickeln, indem wir von einfachen zu komplizierteren Verhältnissen aufsteigen.

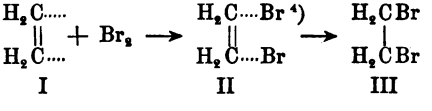
Eine doppelte Bindung.

Wie schon erwähnt, hatte man die ursprüngliche Annahme freier Valenzen in den ungesättigten Kohlenstoffverbindungen verlassen und mehrfache Bindungen angenommen. Ende der achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts begann dann Nef[1]) wieder für

[1]) Lieb. Ann. **270**, 267 (1892); **280**, 291 (1894); **287**, 265; **298**, 202; **309**, 264. Siehe weiter J. U. Nef, On the Fundamental Conceptions Underlying the Chemistry of the Element Carbon. Journ. of the Americ. Chem. Soc. **26**, 1549 (1904).

die Annahme freier Valenzen in gewissen ungesättigten Verbindungen einzutreten. Zu gleicher Zeit versuchte Armstrong[1]), die Ursache gewisser chemischer Reaktionen durch die Annahme sog. Residualaffinitäten zu erklären. Alle diese Theorien waren aber von der Thieles verschieden, der, wie erwähnt, annahm, daß in ungesättigten Verbindungen die Atome wirklich durch mehrfache Bindung vereinigt sind, daß aber an jedem mehrfach gebundenen Atom ein gewisser Affinitätsrest, eben die Partialvalenz, übrig bleibt. Thiele bringt damit eine in J. Thomsons thermochemischen Untersuchungen enthaltene Idee[2]) gleichsam bildlich zum Ausdruck. Dieser hatte seinerzeit unter gewissen Voraussetzungen berechnet, daß die Bildungswärme der Äthylenbindung kleiner ist als die zweier einfachen Bindungen: „Es würde das bedeuten, daß bei der Bildung einer Äthylenbindung nicht alle Energie der beteiligten Kohlenstoffvalenzen verausgabt ist, d. h. daß an demselben noch ein Affinitätsrest, d. h. eine Partialaffinität vorhanden ist[3])."

An diesen Partialvalenzen greifen bei chemischen Reaktionen die einwirkenden Atome an, und es verläuft z. B. die Einwirkung von Brom auf Äthylen im Sinne der Thieleschen Theorie folgendermaßen: Zuerst bemächtigt sich das Brom der Partialvalenz und beansprucht dann die ganze Valenz, so daß die doppelte Bindung gelöst und eine einfache gebildet wird:

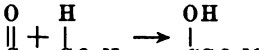


„Da nun die verschiedenen Elemente verschieden geneigt sind, sich untereinander zu verbinden, so wird ihre Natur auf die Möglichkeit und Art der Addition von großem Einfluß sein. Stickstoff hat wenig Neigung, sich mit Halogen zu verbinden, daher addiert N=N ebenfalls nur schwer Halogen. H verbindet sich

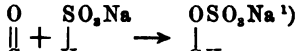
---

[1]) Journ. of the Chem. Soc. **51**, 264 (1887). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **1**, 369 (1887). — [3]) Ebendaselbst. — [4]) Wenn der Additionsvorgang bei der Einwirkung von z. B. Brom auf einen Körper mit doppelter Bindung wirklich nach diesem Schema verliefe, so müßten Zwischenprodukte der Formel II gebildet werden. Da nun schon außerordentlich zahlreiche Additionsreaktionen bekannt geworden sind, so hätte man Zwischenprodukte der Formel II hier und da fassen müssen. Das ist aber in einwandfreier Weise nie gelungen [s. Lieb. Ann. **306**, 105 (1911); **319**, 129 (1902)].

leichter mit O als mit C, $-SO_3Na$ leichter mit C, also addiert sich Bisulfit an Ketone nach dem Schema:

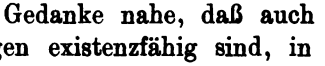


und nicht



[1])

Es liegt nun der Gedanke nahe, daß auch unter gewissen Umständen Verbindungen existenzfähig sind, in denen der Zusammenhang der Atome zum Teil durch Partialvalenzen aufrecht erhalten wird. Dazu würden Zwischenprodukte wie II (oben) gehören, dann könnten z. B. zwei Moleküle eines Äthylenderivats sich in folgender Weise vereinigen:



Solche Verbindungen müßten ein gesättigteres Verhalten zeigen als das einfache Molekül, aber doch wieder leicht in ungesättigte Moleküle zerfallen. „Vielleicht liegen derartige Verbindungen im Metastyrol mit ähnlichen Polymerisationsprodukten gesättigten Charakters vor, entstanden durch Zusammentritt sehr vieler Moleküle nach obigem Schema[2])“ (l. c., S. 92).

Indessen wurden solche Zwischenprodukte nie mit Sicherheit festgestellt.

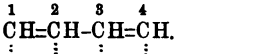
Mehrere doppelte Bindungen.

1. Zwei benachbarte doppelte Bindungen: E=E–E=E[3]).

Wenn zwei Äthylenbindungen sich berühren:

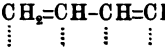
$$CH{=}CH{-}CH{=}CH,$$

so haben wir nach Thieles Theorie zunächst vier Partialvalenzen an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen anzunehmen, also:

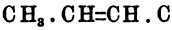


[1]) Lieb. Ann. **306**, 92 (1899). — [2]) Vgl. R. Willstätter, Ber. **41**, 1464 (1908). — [3]) E = Element.

Man müßte nun erwarten, daß z. B. bei der Reduktion des Butandiëns [1]):

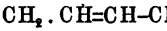


der Angriff der Wasserstoffatome an allen vier Kohlenstoffatomen gleichzeitig erfolgt. Das ist aber in Wirklichkeit nicht der Fall. Es addieren sich nur zwei Atome Wasserstoff und diese nicht etwa an die Atome 1 und 2 oder 3 und 4, wie es nach obigem anzunehmen am nächsten liegend wäre, sondern an die Atome 1 und 4, so daß also symmetrisches Dimethyläthylen:

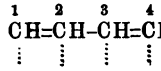


entsteht.

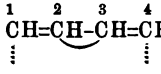
Ganz analog wie die Addition von Wasserstoff verläuft die von Brom. Auch hier werden die Addenten in 1-4-Stellung aufgenommen und es entsteht das Bromid:



Um diesen merkwürdigen, in analogen Atomgruppierungen oft beobachteten Reduktions- und Bromierungsverlauf zu erklären, macht Thiele noch die zweite Annahme, daß sich in dem System:



die Partialvalenzen an 2 und 3 gegenseitig zu einer neuen Art von Doppelbindung absättigen, die er folgendermaßen schreibt:



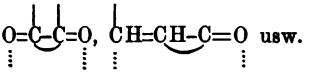
Diese doppelte Bindung zwischen 2 und 3, die also aus der gegenseitigen Absättigung je zweier gewöhnlichen und je zweier Partialvalenzen besteht, nennt Thiele „inaktive“ Doppelbindung [2]). Das ganze System zweier benachbarter Doppelbindungen mit ausgeglichenen inneren Partialvalenzen erhielt den Namen „konjugiert“. Wir sehen, daß unter diesen Voraussetzungen sich freie Partialvalenzen nur an den Atomen 1 und 4 befinden, daß somit nur hier der Angriff erfolgen kann. Indem sich dann die doppelten Bindungen von 1 zu 2 und 3 zu 4 lösen und an 1 und 4 neue Atome antreten, werden an 2 und 3 solche Valenzbeträge frei, daß sich zwischen 2 und 3 eine normale Doppelbindung

[1]) Lieb. Ann. 308, 333 (1899). — [2]) Vgl. Thiele, l. c., S. 89 bis 90.

bilden kann. Unter diesen Voraussetzungen ist es verständlich, daß durch Reduktion des Butadiëns symmetrisches Dimethyläthylen entsteht usw.

Körper mit konjugierten Doppelbindungen enthalten gesättigtere Systeme, und man kann erwarten, daß deshalb ihre Verbrennungswärme auch geringer ist. Das stimmt denn auch im allgemeinen[1]).

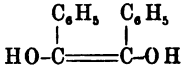
Solche „konjugierte" Systeme zweier benachbarter doppelter Bindungen können sich natürlich auch aus heterogenen Atomen bilden und sind somit in den Gruppierungen:



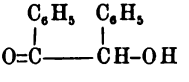
zu vermuten.

Bewährt sich nun auch hier die aus den experimentellen Ergebnissen bei benachbarten Kohlenstoffdoppelbindungen abgeleitete Hypothese? Eine der obigen Atomgruppierungen findet sich im Benzil, $C_6H_5.CO–CO.C_6H_5$:

wenn wir annehmen, daß die inneren Partialvalenzen ausgeglichen sind. Dann müßte bei der Reduktion der Angriff zweier Wasserstoffatome an den Stellen 1 und 4 einsetzen und Diphenyläthylenglykol:



sich bilden. Es entsteht aber Benzoin:



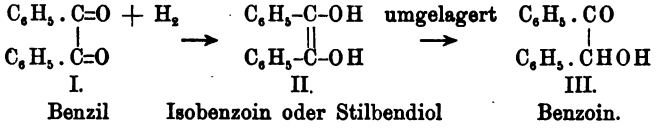
Da nun beobachtet wurde, daß, wenn man die Atomgruppierung:

darstellen wollte, meist die Gruppierung:

---

[1]) Vgl. Thiele, l. c., S. 89 bis 90.

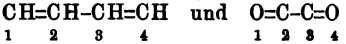
resultiert, so war es nicht ausgeschlossen, daß sich auch bei der Reduktion des Benzils zuerst Diphenyläthylenglykol bildet, daß es sich aber als solches nicht isolieren läßt, sondern in Benzoin umlagert:



I. Benzil — II. Isobenzoin oder Stilbendiol — III. Benzoin.

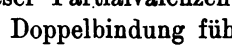
Um nun die intermediäre Existenz des Glykols II nachzuweisen, versuchte es Thiele, die Reaktion auf dieser Stufe festzuhalten, und das gelang ihm in folgender Weise. Er reduzierte Benzil bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure; dann mußte das Anhydrid acetylierend auf den gerade gebildeten Körper II wirken und seine Hydroxylgruppen in Form eines Derivates gewissermaßen fixieren, noch ehe er sich umlagern konnte. In der Tat erhielt Thiele zwei Diacetate, die sich als stereoisomer erwiesen und verschieden waren vom Acetylierungsprodukt des Benzoins. Thiele interpretiert sie als Diacetylderivate des Stilbendiols, und so war es ihm gelungen, die auf Grund seiner Theorie zu erwartende Existenz einer Zwischenform auch wirklich festzustellen[1]).

In den Atomgruppierungen:



waren die benachbarten doppelt gebundenen Gruppen ganz gleicher Art und die Partialvalenzen an 2 und 3 von gleicher Stärke. Der Ausgleich dieser Partialvalenzen kann somit zu einer vollkommen inaktiven Doppelbindung führen.

Etwas anders liegen die Verhältnisse, wenn zwei benachbarte Doppelbindungen ungleichartig sind, wie z. B. in der Gruppierung:

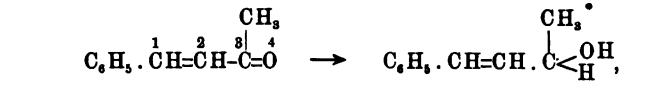


Hier muß man annehmen, daß die Partialvalenzen von CH=CH eine andere Größe haben, als die von C=O, und daß somit auch die Partialvalenzen an 2 und 3 untereinander nicht

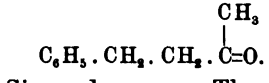
[1]) Über Versuche, diese Ansicht auch anders zu interpretieren, siehe A. Werner, Chem. Zeitschr. 1, 4; ferner Erlenmeyer jun., Journ. f. prakt. Chem. 65, 351 (1902).

gleichwertig sind. Darum kann unter ihnen ein vollkommener Ausgleich nicht stattfinden, vielmehr wird an einem der Atome noch ein Restbetrag von Affinität — eine Partialvalenz niederer Ordnung — bleiben. Nach Thieles Ansicht wird es deshalb ganz von den Umständen abhängen, ob ein solches gemischtes System benachbarter Doppelbindungen als Einheit reagiert oder nicht[1]).

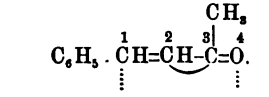
Obige Atomgruppierung ist den ungesättigten Aldehyden und Ketonen eigen. Nach der alten Anschauung hätte man bei der leichten Reduzierbarkeit der C=O-Gruppe erwarten müssen, daß die Einwirkung von zwei Atomen Wasserstoff auf Benzylidenaceton folgendermaßen verläuft:



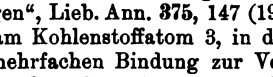
es entsteht aber:



Nehmen wir im Sinne der neuen Theorie einen Ausgleich der Partialvalenzen an 2 und 3 an (der freilich nicht zu vollkommener Inaktivität der entstehenden Doppelbindung zu führen braucht), so erhalten wir für Benzylidenaceton folgende Formel:

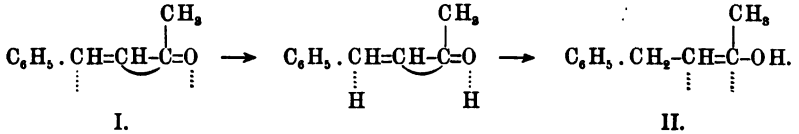


[1]) Wie wir bald sehen werden, hat das Studium der Additionserscheinungen an konjugierte doppelte Bindungen ergeben, daß Additionen häufig nicht in 1-4-, sondern in 1-2- bzw. 3-4-Stellung erfolgen. Die inneren Atome einer konjugierten Doppelbindung sind oft reaktionsfähiger, als man es nach der Theorie erwarten sollte. Darum können die Atome 2 und 3 in:



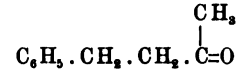
nicht alle Partialvalenz für den inneren Ausgleich aufgewendet haben, sondern müssen noch einen Rest davon besitzen. W. Borsche spricht deshalb die Vermutung aus [„Über die Verteilung der Affinität in ungesättigten organischen Verbindungen", Lieb. Ann. 375, 147 (1910)], daß die überschüssige Affinitätseinheit, z. B. am Kohlenstoffatom 3, in drei Teile zerfällt; daß „ein Teil derselben in der mehrfachen Bindung zur Verstärkung des Zusammenhaltes der durch sie verknüpften Atome 3 und 4 verbraucht wird, ein weiterer Teil zu seiner Absättigung Affinität von dem ungesättigten Atom C_2 entnimmt; der Rest endlich unverbraucht bleibt", also als (kleinere) Partialvalenz in Erscheinung tritt. Das quantitative Verhältnis dieser drei Komponenten dürfte sich von Fall zu Fall verschieben.

Wenn zwei Atome Wasserstoff auf diese Gruppierung wirken, so finden sie Partialvalenzen an 1 und 4, addieren sich infolgedessen dort und bewirken eine Neuordnung der Atome im Sinne folgenden Schemas:



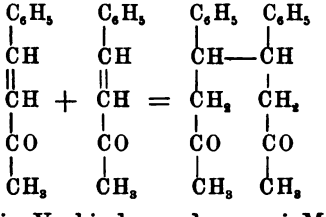
I. II.

Es ist aber leicht ersichtlich, daß die Verbindung II nur eine tautomere Form des wirklich erhaltenen Reduktionsproduktes:



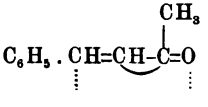
ist und sich leicht in dieses umlagern kann. Nach der neuen Theorie ließ sich somit a priori erwarten, daß bei der Reduktion des Benzalacetons die sonst so leicht reduzierbare C=O-Gruppe nicht in CH–OH überging.

Ferner zeigte Harries[1]), daß die Reduktion ungesättigter Ketone auch noch einen anderen Verlauf nehmen könne, indem dabei zwei Moleküle zusammentreten. Beim Benzalacetophenon z. B. in folgender Weise:



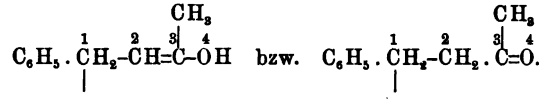
Dabei findet die Verbindung der zwei Moleküle stets in β-, nie in α-Stellung zur Carbonylgruppe statt. Früher war dafür kein innerer Grund anzugeben, im Lichte der Thieleschen Theorie ist er leicht ersichtlich.

Da der Wasserstoff größere Verwandtschaft zum Sauerstoff als zum Kohlenstoff hat, so wird bei der Einwirkung von einem Atom Wasserstoff an:

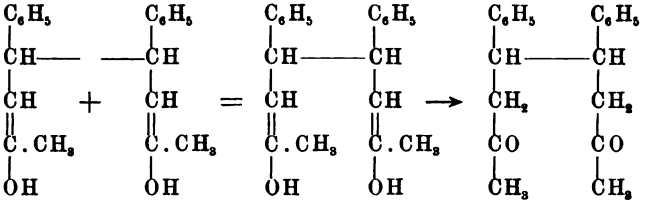


[1]) Lieb. Ann. **296**, 295 (1897).

zuerst entstehen:

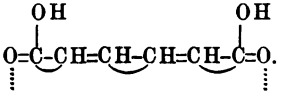


Dieser Rest kann sich nun an 1 entweder mit Wasserstoff oder mit einem zweiten Rest seinesgleichen verbinden:



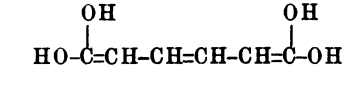
Nach der Thieleschen Theorie ist es somit vorauszusehen, daß bei der Reduktion des Benzalacetons die Vereinigung beider Moleküle in β-Stellung zum Carbonyl erfolgt.

Ungemein plausibel erklärt sich nun die Reduktion der ungesättigten Säuren auf Grund der neuen Anschauungen. Schon Baeyer[1]) hat nachgewiesen, daß die Reduzierbarkeit von der Nachbarschaft der Carboxylgruppe zur Doppelbindung abhängt. Hierher gehört vor allen Dingen die Muconsäure:

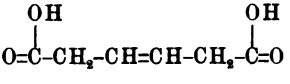


Bei ihrer Reduktion greifen zwei Wasserstoffatome an den Partialvalenzen an und es muß nach den üblichen Atomverschiebungen die Dihydromuconsäure:

I



bzw.

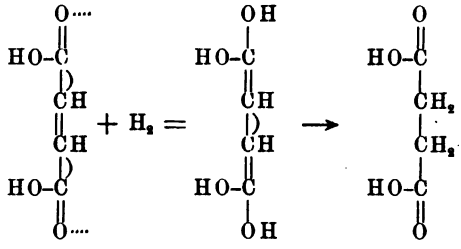


entstehen.

In neuem Lichte erscheint auch die Reduktion der Fumar- und Maleinsäure. Früher nahm man an, daß sich zwei Wasserstoffatome einfach an die doppelte Kohlenstoffbindung anlagern.

[1]) l. c.

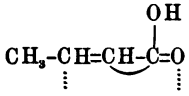
Nach Thieles Theorie muß jetzt der Angriff am Sauerstoff erfolgen:



II

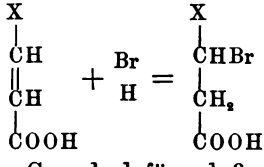
Aber wir sehen, daß auch dann Bernsteinsäure das Reduktionsprodukt sein muß. Zwischenprodukte wie die mit I und II bezeichneten, hat man freilich bisher noch nicht fassen können, das hat aber in Anbetracht unserer Erfahrungen über die Tautomerie nichts Auffallendes mehr.

Erfahrungsgemäß läßt sich die Krotonsäure



wesentlich schwerer reduzieren als Fumar- und Maleinsäure. Erfolgte der Angriff des Wasserstoffs an der Kohlenstoffdoppelbindung, so wäre ein Grund für schwierigere Reduzierbarkeit nicht vorhanden. Bedenkt man aber, daß Wasserstoff mehr Verwandtschaft zu Sauerstoff als zu Kohlenstoff hat, so ist sie im Sinne der Thieleschen Theorie verständlich.

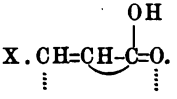
Analog wie Wasserstoff kann sich Halogenwasserstoff an konjugierte doppelte Bindungen addieren. Betrachten wir zuerst die Addition von Halogenwasserstoff an α-β-ungesättigte Säuren. Eine sehr allgemeine Erfahrung hat uns hier gezeigt, daß das Halogen hierbei regelmäßig in die β-Stellung zur Carboxylgruppe tritt. Man interpretierte den Vorgang früher z. B. durch folgende Gleichung:



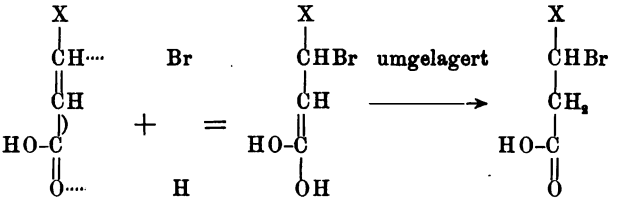
Einen zwingenden Grund dafür, daß das Halogen sich hier immer in β-Stellung begibt, konnte man nicht auffinden. Man

nahm die Tatsache als empirische Gesetzmäßigkeit hin und half sich über die kausale Begründung eventuell mit den Worten hinweg: „das Halogen flieht die Carboxylgruppe“. Auch wurde gesagt, daß das negative Halogen von der negativen Carboxylgruppe abgestoßen werde. Dann müßte das positive NH_2 angezogen werden und sich in α-Stellung begeben; aber auch NH_2 nimmt bei der Addition die β-Stellung ein.

Im Sinne der Thieleschen Hypothese besitzen wir in α-β-ungesättigten Säuren das System von konjugierten Doppelbindungen:



Wenn HBr hierauf einwirkt, so begibt sich Wasserstoff an die Partialvalenz des Sauerstoffs, Brom an diejenige des Kohlenstoffs, welche sich in β-Stellung zur Carboxylgruppe befindet. Demgemäß spielt sich folgendes Reaktionsschema ab:



Damit ist auch für diesen alten Erfahrungssatz eine plausibele Begründung gefunden. Analog wie Bromwasserstoff verhalten sich Chlor- und Jodwasserstoff sowie H–OH, H–NH_2 usw.

Dies sind einige Beispiele, bei denen die Hypothese mit der Erfahrung im Einklang steht. Andere siehe l. c. und a. a. O.

Die 1-4-Addition ist indessen keine Regel ohne Ausnahme [1]). Schon Thiele wies darauf hin [2]), daß konjugierte Doppelbindungen

---

[1]) Vgl. Erlenmeyer jun., Lieb. Ann. **316**, 43 (1901), und l. c.; Vorländer, Ann. **320**, 73 (1902); **345**, 206 (1906); Michael, Journ. f. prakt. Chem. **60**, 467 (1899); **68**, 503, 512 (1903); **75**, 119, Anm. 3 (1905); Thiele u. Häckel, Ann. **325**, 6 (1902); Hinrichsen, l. c. und Zeitschr. f. physikal. Chem. **39**, 308 (1902); Ber. **37**, 1121 (1904); Lieb. Ann. **336**, 168 (1904); Flürschheim, Journ. f. prakt. Chem. **71**, 503 (1905); Bauer, ebend. **72**, 206 (1905); Bamberger, Ber. **40**, 2239 (1907); Kohler, Chem. Centralbl. 1908, I, S. 226. S. a. V. Meyer und Jacobsons Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. I, S. 795 ff., 2. Aufl. — [2]) Lieb. Ann. **306**, 106 (1899).

auch unabhängig voneinander reagieren können. Das werde besonders dann der Fall sein, wenn die Bestandteile der Addenten zu den Atomen der einen Doppelbindung eine besondere Affinität besitzen. In dem Komplex C=C.C=O sei es deshalb wahrscheinlicher, daß die Addition von Halogen direkt an die Äthylenbindung erfolgt, die von HCN an die Carbonylgruppe usw. Aber auch bei der Gruppierung C=C.C=C erfolgt die Addition häufig nicht ausschließlich in der 1-4-Stellung. Nur Wasserstoff addiert sich, soweit es bis jetzt untersucht ist, ausnahmslos bei einer konjugierten Äthylenbindung in 1-4-Stellung [1]). Bei Halogen ist diese Addition bereits mehr Ausnahme als Regel. Das Butadiën $CH_2=CH-CH=CH_2$ zwar konnte Thiele noch zur Bestätigung der 1-4-Addition von Halogen heranziehen, denn es gibt mit Brom vorzugsweise $CH_2Br.CH=CH.CH_2Br$, nebenher bildet sich aber hier schon in erheblicher Menge das 1-2-Dibromid $CH_2Br.CH_2Br.CH=CH_2$ [2]). 1-Phenylbutadiën $C_6H_5.\overset{1}{C}H=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H_2$ addiert dagegen Brom so gut wie vollständig an 3 und 4. Auch Diphenylbutadiën $C_6H_5.\overset{1}{C}H=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H.C_6H_5$ gibt 96 Proz. 1-2-Dibromid und es ist noch zweifelhaft, ob hier überhaupt Addition in 1-4-Stellung stattfindet. F. Straus [3]) faßt die Erfahrungen über die Halogenaddition bei Körpern mit zwei konjugierten Äthylenbindungen dahin zusammen, daß er sagt: „Es kann 1-4-Addition eintreten, es ist aber nicht die Regel. Bis jetzt ist kein Fall bekannt, wo, wenigstens in offener Kette, ausschließlich die Addition in 1-4-Stellung erfolgt."

Anders ist es mit dem Stickstoffdioxyd. Obwohl es, wie Wieland [4]) zeigte, sich sonst ähnlich verhält wie Halogen, addiert es sich beim Diphenylbutadiën nach 1 und 4 und bildet $C_6H_5.CH(NO_2).CH=CH.CH(NO_2).C_6H_5$, 1-4-Dinitrodiphenylbuten. Hinrichsen [5]) sucht dies durch den Hinweis zu erklären, daß die gegenseitige Abstoßung der NO_2-Gruppen erheblich größer ist als die von Bromatomen. Denn während das Brommolekül erst bei höheren Temperaturen in Atome zerfällt, dissoziiert N_2O_4 bei viel niedrigerer Temperatur in $2\,NO_2$. Am zusammenfassendsten hat wohl W. Hinrichsen diese Verhältnisse behandelt. Auf Grund

---

[1]) Ber. **42**, 2872 (1909). — [2]) Ebendaselbst. — [3]) Ebendaselbst. — [4]) Lieb. Ann. **360**, 306 (1908). — [5]) Chem.-Ztg. 1909, S. 1098.

seiner Studien über den Reaktionsverlauf bei Anlagerungen an konjugierte doppelte Bindungen hat er sich folgende Ansicht gebildet [1]): Neben kinetischen und stereochemischen Verhältnissen wird dieser Reaktionsverlauf in erster Linie bedingt durch die rein qualitativen Beziehungen, die einerseits zwischen den zu addierenden Atomen selbst, andererseits zwischen letzteren und den Atomen und Atomgruppen, die im ungesättigten Molekül bereits vorhanden sind, herrschen. Hinrichsen unterscheidet dabei folgende Fälle:

I. Die Bestandteile der zu addierenden Verbindung sind unter sich elektrochemisch verschieden. Dann ziehen sich die entgegengesetzt elektrischen Atome oder Atomgruppen an und die Anlagerung erfolgt in möglichster Nähe der addierten Gruppen, also in 1-2-Stellung. Als Beispiel kann die Addition von Blausäure an Cinnamylidenmalonester dienen [2]):

$$C_6H_5.CH{=}CH{-}CH{=}C(COOCH_3)_2 + HCN = C_6H_5.CH{=}CH{-}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}H{-}C(COOCH_3)_2.$$

Besonders häufig ist die unabhängige Addition naturgemäß bei Verbindungen, bei denen zwei ungleichartige Doppelbindungen zueinander konjugiert sind, wie in Verbindungen mit der Gruppierung $-\dot{C}{=}\dot{C}{-}\dot{C}{=}O$.

Bei der Einwirkung von Blausäure auf Zimtaldehyd wird nur die Carbonylgruppe angegriffen [3]):

$$C_6H_5.\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}H{=}CH{-}C{=}O + HCN = C_6H_5.CH{=}CH{-}\overset{\displaystyle CN\ H}{\overset{\diagup\ \diagdown}{C}}{-}OH$$

und analog ist es bei der Einwirkung von Magnesiumjodmethyl [4]).

Cinnamoylameisensäure wird durch Wasserstoff zunächst zu Phenyl-α-oxyisocrotonsäure reduziert [5]):

$$C_6H_5.CH{=}CH{-}CO{-}COOH + H_2 = C_6H_5.CH{=}CH{-}CH(OH).COOH.$$

---

[1]) F. W. Hinrichsen, „Zur Kenntnis der organischen ungesättigten Verbindungen", Chem.-Ztg. 1909, S. 1097. — [2]) Genau so verläuft die Addition von HBr an Cinnamylidenmalonester, $C_6H_5.CH{=}CH{-}CH{=}C(COOCH_3)_2$, und an Cinnamylidenessigester, $C_6H_5.CH{=}CH{-}CH{=}CH.COOCH_3$. Phenylbutadiën, $C_6H_5.CH{=}CHCH{=}CH_2$, gibt mit HBr $C_6H_5.CH{=}CH{-}CHBr.CH_3$. Siehe C. N. Riiber, Ber. **44**, 2974 (1911). — [3]) Ann. **306**. — [4]) Klages, Ber. **36**, 2529 (1903). — [5]) Erlenmeyer jun., Ber. **35**, 2649 (1902).

Andererseits zeigte aber Harries mit seinen Schülern [1]), daß ungesättigte Ketone der allgemeinen Formel

$$R_2C{=}CH.CO.R$$

bei der Reduktion zunächst immer an der Kohlenstoffdoppelbindung und dann erst an der Carbonylgruppe angegriffen werden, und bei der Einwirkung von Hydroxylamin addieren sich dessen Komponenten zuerst ebenfalls an die Kohlenstoffdoppelbindung.

Dann fand Vorländer [2]) bei der Einwirkung von Natriummalonester auf Zimtsäurederivate, daß die Kohlenstoffdoppelbindung allein angegriffen wird, z. B.:

$$C_6H_5.CH{=}CH{-}\overset{\overset{\displaystyle X}{|}}{C}{=}O + NaCH(COOC_2H_5)_2 = C_6H_5.\underset{\underset{\displaystyle C(COOC_2H_5)_2}{|}}{CH}{-}\overset{\overset{\displaystyle Na}{|}}{C}H\overset{\overset{\displaystyle X}{|}}{C}{=}O$$

Aber auch bei zwei konjugierten Kohlenstoffdoppelbindungen findet die Addition öfters in 1-2- oder 3-4-Stellung statt. Außer dem schon von Thiele mitgeteilten Beispiel fand Hinrichsen [3]) weitere bei der Einwirkung von Brom auf Cinnamylidenderivate, wo die Addition wie folgt vor sich geht:

$$C_6H_5.CH{=}CH{-}CH{=}C{<}\begin{matrix}CN(C_6H_5, COOC_2H_5)\\COOC_2H_5\end{matrix} + Br_2$$
$$= C_6H_5.\underset{Br}{CH}{-}\underset{Br}{CH}{-}CH{=}C{<}\begin{matrix}CN(C_6H_5, COOC_2H_5)\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

Analog wie H–CN addieren sich: p-Toluolsulfinsäure $H{-}SO_2.C_7H_7$; saures Kaliumsulfat $H{-}SO_3K$, $H{-}NH_2$, Natriummalonester $Na{-}CH(COOR)_2$, $Na{-}OC_2H_5$, Benzylmercaptan $H{-}SC_7H_7$ sowie Hydroxylamin H–NHOH.

II. Die Bestandteile des zu addierenden Moleküls sind elektrochemisch gleich. Dann bestehen zwei Möglichkeiten:

a) Die gegenseitige Abstoßung der beiden zu addierenden gleichen Atome wird durch die in der addierenden Verbindung vorhandenen Affinitäten unterstützt. Dann tritt Anlagerung an den Enden des Systems, also in 1-4-Stellung ein. Beispiel 1. Die oben mitgeteilte Addition von N_2O_4 an Diphenylbutadiën. Bei-

---

[1]) Ber. **28**, 150 (1895); **29**, 375, 380; **30**, 230 (1897). Siehe auch Posner, Ber. **36**, 4305 (1903) usw. — [2]) Lieb. Ann. **320**, 60 (1902); Ber. **36**, 172, 2339 (1903). — [3]) Lieb. Ann. **336**, 323 (1904).

spiel 2. Addition von Wasserstoff an die Phenylcinnamenylacrylsäure:

$$C_6H_5.CH{=}CH{-}CH{=}C\begin{cases}C_6H_5\\COOH\end{cases} + H_2 = C_6H_5.\underset{H}{CH}{-}CH{=}CH{-}\underset{H}{C}\begin{cases}C_6H_5\\COOH\end{cases} \text{ usw.}$$

Der Wasserstoff tritt also an die Kohlenstoffatome, welche negative Gruppen (C_6H_5, COOH) tragen.

b) Die im Molekül der addierenden Verbindung bereits vorhandenen Atomgruppen ziehen die zu addierenden gleichen Atome an. Dann tritt Addition nur an einer Doppelbindung ein. Wirkt z. B. Brom auf Cinnamylidenmalonester $C_6H_5{-}\overset{1}{C}H{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H{=}\overset{4}{C}(COOR)_2$ ein, so addiert es sich nicht in 4-3-Stellung, weil die Carboxalkylgruppen infolge ihres gleichartigen elektrochemischen Charakters die Bromatome abstoßen. Darum entsteht: $C_6H_5{-}CHBr{-}CHBr{-}CH{=}C(COOR)_2$. Hierher gehört auch die Addition von Wasserstoff an Dibenzalpropionsäure. Auch bei ihr wird in 1-2- und nicht in 1-4-Stellung addiert:

$$C_6H_5.CH{=}CH{-}\underset{\substack{|\\COOH}}{C}{=}CH{-}C_6H_5 + H_2 = C_6H_5.CH{=}CH{-}\underset{H}{C}\underset{COOH}{\text{——}}CH_2{-}C_6H_5.$$

Ja, Erlenmeyer jun. geht noch weiter und sagt[1]): „Die Addition von einfachen Molekülen, wie Wasserstoff oder Halogen, an die Doppelbindungssysteme der allgemeinen Formel:

$$R_1{=}R_2{-}R_3{=}R_4$$

kann in dreierlei Weise erfolgen:

$$\text{I. } \underset{H}{R_1}{-}R_2{=}R_3{-}\underset{H}{R_4},$$

$$\text{II. } \underset{H}{R_1}{-}\underset{H}{R_2}{-}R_3{=}R_4,$$

$$\text{III. } R_1{=}R_2{-}\underset{H}{R_3}{-}\underset{H}{R_4}.$$

Welcher Reaktionsverlauf eintritt, läßt sich nicht voraussehen, sondern muß von Fall zu Fall durch das Experiment entschieden werden.“

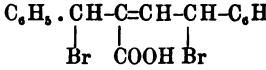
Wenn nun die Atomgruppierung:

$$\underset{1}{E}{=}\underset{2}{E}{-}\underset{3}{E}{=}\underset{4}{E}$$

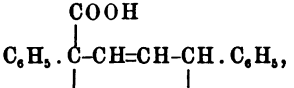
in gewissen Fällen Atome an die Stelle 1 und 4 addiert, so muß man erwarten, daß unter geeigneten Bedingungen aus den gleichen

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 65, 354 (1902).

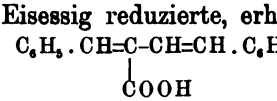
Stellen auch Atome abgespalten werden, indem obige Gruppierung zurückentsteht. Das konnte in der Tat nachgewiesen werden. Als Thiele die Dibromide:



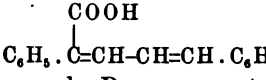
und



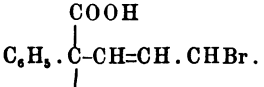
mit Zinkstaub und Eisessig reduzierte, erhielt er die Säuren:



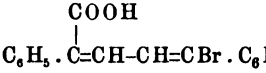
und



Ja, es gelang ihm auch, Bromwasserstoff aus der 1-4-Stellung abzuspalten, indem sich aus dem Dibromid:

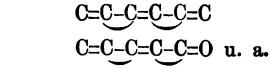


mit Kali folgende gebromte Säure:



neben anderen Produkten bildete [1]).

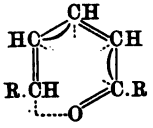
Wenn sich nun an zwei Doppelbindungen, die ein konjugiertes System bilden, eine dritte anreiht, so entstehen neue konjugierte Systeme mit fortlaufender Kette, wie z. B. die folgenden:



Hier werden sich die Affinitätsverhältnisse so verteilen, daß ein Ausgleich der Anziehungskräfte an den inneren Atomen so weit als möglich erfolgt, und daß nach den Enden des konjugierten Systems zu wieder die Intensität der Anziehung am meisten gesteigert ist (daß also hier die größten Partialvalenzen angenommen werden müssen). In solchen Fällen braucht die Intensität der

[1]) Weitere Beispiele s. Lieb. Ann. **306**, 109; **316**, 46—49; **323**, 217; Ber. **40**, 2239 (1908).

Anziehung nach außen hin aber nicht als gesteigerte Additionsfähigkeit an den Enden in Erscheinung zu treten. Schreiben wir ein solches System so, wie es nach dem Valenzwinkel des Kohlenstoffs auch geschrieben werden könnte,



so sehen wir, daß die größten Partialvalenzen an den Enden des Systems sich nahe gerückt sind und sich nun mehr oder weniger absättigen können. Wenn das eintritt, wird die Reaktionsfähigkeit an den Enden nicht gesteigert, sondern vermindert.

H. Finkelstein[1]) sieht nun auch Gruppen wie $-CH_2-Cl$, $-CHCl_2$, CCl_3, kurz das System $\equiv C-Hal$ als ungesättigt, also additionsfähig an, so, daß an Kohlenstoff und Halogen sich Partialvalenzen befinden. Die Reduktion von R_3C-Cl stellt er in Parallele mit der Reduktion von $R_2C=O$:

$$R_2C{=}O + H_2 = R_2C(H)(H){=}O \longrightarrow R_2CH\text{-}OH$$

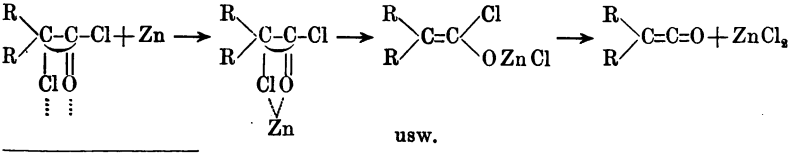
$$R_3C\text{-}Cl + H_2 = R_3C(H)(H)\text{-}Cl \longrightarrow R_3CH + HCl$$

ferner:

$$R_3C\text{-}Cl + AgOH = R_3C(OHAg)\text{-}Cl \longrightarrow R_3COH + AgCl$$

$$R_3C\text{-}Cl + Mg = R_3C(Mg)\text{-}Cl \longrightarrow R_3C\text{-}MgCl \text{ usw.}$$

Wenn sich nun die ungesättigte Gruppe C–Hal in konjugierter Stellung zu einer anderen ungesättigten Gruppe gleicher oder anderer Art befindet, so kann man manche Reaktionen plausibeler interpretieren als bisher. Säurechloride z. B. reagieren für sich nicht mit Metallen, wohl aber halogensubstituierte Säurechloride:

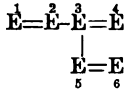


usw.

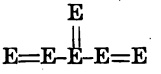
[1]) Verhandl. d. d. Naturforscherversammlung 1911, II, 176 ff.

2. Gekreuzte Doppelbindungen.

Wenn drei und mehr konjugierte Doppelbindungen keine fortlaufende Reihe bilden, sondern sich z. B. nach dem Schema:



oder



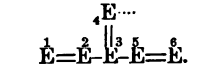
verzweigen, so haben wir nach Thieles Bezeichnung eine „gekreuzte“ Doppelbindung. Diese können wir in zwei Systeme konjugierter Doppelbindungen zerlegen, nämlich in

1 2 3 4

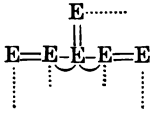
und in

4 3 5 6.

Tragen wir die Partialvalenzen ein, so haben wir zunächst:



Hier können sich nun inaktive Doppelbindungen von 2 nach 3 und von 3 nach 5 bilden, und wir wollen den Fall betrachten, daß alle Atome in obigem System von gleicher Art sind. Dann ist die Partialvalenz von 3 gerade so groß wie die an allen anderen Atomen, und wenn sie mit den Partialvalenzen an 2 und 5 Doppelbindungen bilden soll, so kann sie beide natürlich nicht völlig absättigen, sondern günstigenfalls nur zur Hälfte. Darum müssen an den Atomen 2 und 5 kleine Affinitätsbeträge, in unserem Falle „halbe“ Partialvalenzen übrig bleiben und Thiele drückt das durch die Formel:

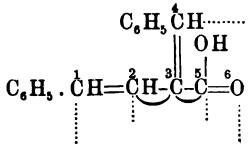


aus. Sind die Atome nicht gleicher Art, so können die Affinitätsreste von 3 und 5 verschieden groß sein.

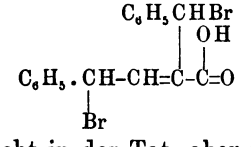
Bei gekreuzten konjugierten doppelten Bindungen haben wir also drei Endatome, die größere Partialvalenzen tragen, und es bleibt somit mehr Affinität disponibel als bei einem konjugierten System mit fortlaufender Kette. Das zeigt sich, wie wir sehen

werden, auch bei physikalischen Konstanten, wie Lichtbrechungsvermögen u. a. in hervorragendem Maße.

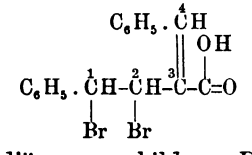
Ein System gekreuzter Doppelbindungen haben wir z. B. in der Dibenzalpropionsäure. Im Sinne der Thieleschen Theorie hat sie die Formel:



Hier bilden konjugierte Doppelbindungen sowohl 1 2 3 4, als auch 4 3 5 6. Es wird nun ganz von dem einwirkenden Agens abhängen, welches von diesen zwei konjugierten Systemen in Reaktion tritt. Für Brom, das zu Kohlenstoff weit mehr Verwandtschaft hat als zu Sauerstoff, bietet das System 1 2 3 4 die günstigsten Angriffspunkte, und so ist das Dibromid

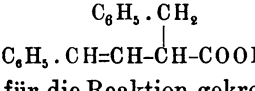


zu erwarten. Es entsteht in der Tat, aber neben ihm scheint sich auch noch ein Dibromid von der Konstitution:



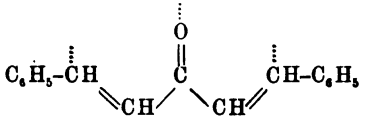
— wenigstens intermediär — zu bilden. Das ist eben durch das Vorhandensein einer halben Partialvalenz an 2 möglich.

Wirkt aber Wasser- oder Halogenwasserstoff auf Dibenzalpropionsäure ein, so wird der Wasserstoff stets suchen sich mit Sauerstoff zu vereinigen, und deshalb wird in diesen Fällen das konjugierte System 6 5 3 4 in Reaktion treten. In der Tat entsteht durch Reduktion der Dibenzalpropionsäure, wie zu erwarten war, die Säure:

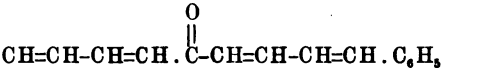


Weitere Beispiele für die Reaktion gekreuzter Doppelbindungen findet man in Thieles Abhandlung, Lieb. Ann. **306**, 115 und später beim Naphtalin.

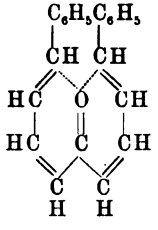
Wie sich nun bei fortlaufenden konjugierten Systemen die Partialvalenzen an den Enden absättigen können, wenn diese sich räumlich nahe sind, so auch bei gekreuzten Doppelbindungen. Dibenzalaceton:



addiert bei Gegenwart von Pyridin leicht Acetessigester an die Kohlenstoffdoppelbindung, Dicinnamalaceton

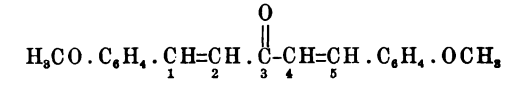


aber nicht. W. Borsche[1]) weist darauf hin, daß diese Reaktionsunfähigkeit bedingt sein könne durch eine Absättigung der endständigen Partialvalenzen, wie sie bei folgender Schreibweise plausibel erscheint:

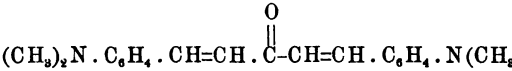


wobei die Partialvalenz an Sauerstoff sich geteilt hat.

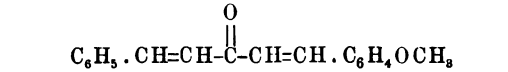
Nun fand aber Borsche, daß auch Dianisalaceton:



und Tetramethyl-p-p'-diamidodibenzalaceton:

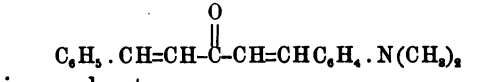


Acetessigester nicht zu addieren vermögen, während Dibenzalaceton so leicht damit reagiert. Verbindungen aber, die auf der einen Seite der Ketongruppe den Rest $C_6H_5.CH=CH$ enthalten, wie Benzalanisalaceton:

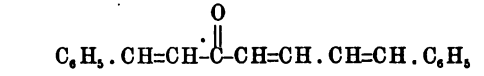


[1]) Ann. **375**, 152 ff. (1910).

p-Dimethylamidodibenzalaceton:

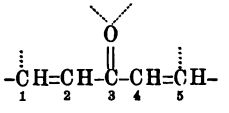


und Benzalcinnamalaceton:

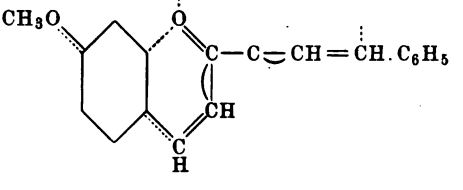


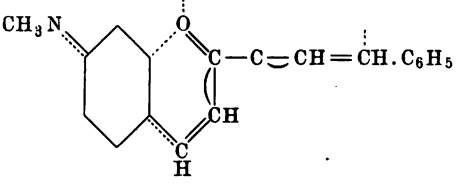
vermögen zwar 1 Mol. Acetessigester zu addieren, aber merklich schwerer wie Dibenzalaceton.

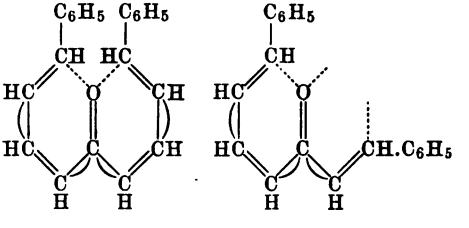
Borsche erklärt die Reaktionsunfähigkeit der Verbindungen mit den Gruppen $-C_6H_4.OCH_3$ und $-C_6H_4.N(CH_3)_2$ durch die Annahme, daß am O und N dieser Gruppen sich Partialvalenzen befinden, die die Partialvalenzen an den Atomen 1 und 5 in der Gruppierung:



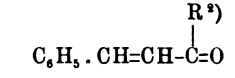
absättigen. Zugleich wird durch diese Radikale aber auch der Affinitätsüberschuß an der C=O-Gruppe vermindert. Borsche stellt für die obigen Verbindungen folgende Formeln auf, die keiner weiteren Interpretation bedürfen:



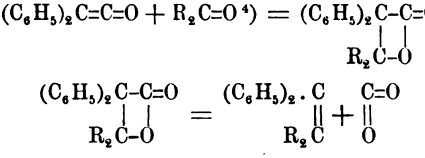




Bei ungesättigten Körpern sind die mehrfachen Bindungen verschieden leicht additionsfähig, je nach den Substituenten, die die mehrfach gebundenen Atome sonst noch tragen. Bisher sind nur wenige quantitative Versuche über die Abhängigkeit der Additionsfähigkeit doppelter Bindungen von den Substituenten gemacht worden. Das lag zum Teil an der Schwierigkeit, geeignete Versuchsmaterialien zu finden und eindeutige Reaktionen zu erhalten. Im Anschluß an seine schönen Arbeiten über die Ketene hat neuerdings H. Staudinger[1]) in Gemeinschaft mit N. Kon diesbezügliche Versuche angestellt. Sie brachten Aldehyde und Ketone der allgemeinen Formel:



mit Diphenylketen $(C_6H_5)_2C{=}C{=}O$[3]) bei 131° in Reaktion. Dabei addiert sich zuerst das Carbonyl an das Keten und dann zersetzt sich das Additionsprodukt unter Entwickelung von Kohlensäure:



Je nach der größeren oder geringeren Geschwindigkeit, mit der diese Reaktion verläuft, schlossen sie auf eine größere oder geringere Reaktionsfähigkeit des Carbonyls. Wenn sich bei diesen Prozessen Nebenreaktionen auch nicht ganz ausschließen ließen und deshalb übereinstimmende Konstanten nicht immer erhalten wurden, so konnte doch die in der ersten Stunde umgesetzte Menge des betreffenden Ketons mit Diphenylketen ein ungefähres Maß für die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls abgeben. Dabei zeigte es sich, das sterische Einflüsse keine Rolle spielen, und die beiden Forscher setzen voraus, daß der verschiedene ungesättigte Zustand der Carbonylgruppe durch eine verschiedene Stärke der Partialvalenzen bedingt wird und nicht durch eine Verschiedenheit im elektrochemischen Charakter der Atome.

---

[1]) Lieb. Ann. **384**, 38 (1911); **387**, 254 (1912). — [2]) R = CH=CH-C_6H_5, H, C_6H_5, CH_3, OCH_3, $N(C_6H_5)_2$. — [3]) In Form von Diphenylketen-Chinolin. — [4]) R = C_6H_5.CH=CH, H, -C≡N, -C_6H_5, -CH_3, -$N(CH_3)_2$, $N(C_6H_5)_2$, OCH_3, Cl.

Am wenigsten reaktionsfähig gegen Diphenylketen im Sinne obiger Gleichungen war das Carbonyl in den Säurederivaten, besonders den Säureestern $R-\overset{OX}{\overset{|}{C}}=O$ und den Säurechloriden $R-\overset{Cl}{\overset{|}{C}}=O$. Sehr wenig reagieren auch alle Körper, die das Carbonyl in Nachbarschaft zu einer $-CH_3$-, $-CH_2R$- oder $-CHR_2$-Gruppe haben. Leichter setzen sich dann schon die aromatischen Ketone, wie $C_6H_5-C\overset{O}{\diagdown\!\!\diagup}C_6H_5$ mit Diphenylketen um. Noch reaktionsfähiger als diese sind die Aldehyde $R-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O$, aber am größten ist die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls, wenn es ungesättigte Gruppen wie Cinnamenyl-: $C_6H_5-CH=CH-$ trägt, z. B. in

$$C_6H_5-CH=CH.\overset{C_6H_5}{\overset{|}{C}}=O + (C_6H_5.CH=CH)_2C=O \text{ u. a.}$$

Bei diesen ungesättigten Ketonen zeigt es sich nun, daß nicht nur das Carbonyl, sondern das ganze konjugierte System reaktionsfähiger wird. Die Verbindungen $C_6H_5-CH=CH_2$ und $C_6H_5CH=O$ sind wenig reaktionsfähig mit Diphenylketen, dagegen setzt sich $C_6H_5.CH=CH-\overset{C_6H_5}{\overset{|}{C}}=O$ außerordentlich leicht damit um. Im Sinne der Partialvalenzhypothese wäre das etwa folgendermaßen auszudrücken:

$$C_6H_5-CH=CH_2;\ C_6H_5-CH=O;\ C_6H_5.CH=CH-\overset{X}{\overset{|}{C}}=O$$

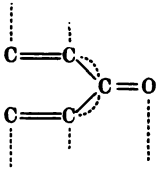
Noch reaktionsfähiger als ein konjugiertes System ist im Sinne obiger Gleichungen ein System gekreuzter Doppelbindungen z. B. in:

$$\begin{matrix} C_6H_5.\overset{4}{C}H=\overset{3}{C}H \\ \qquad\qquad\quad \diagdown \\ \qquad\qquad\quad C=O \\ \qquad\qquad\quad \diagup \\ C_6H_5.\underset{6}{C}H=\underset{5}{C}H \end{matrix}\qquad \begin{matrix} \\ \\ {\scriptstyle 2}\ {\scriptstyle 1} \\ \\ \end{matrix}$$

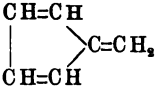
das hauptsächlich in 1–2 und nur untergeordnet nach 1–4 addiert. Bei:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH=CH \\ \qquad\qquad \diagdown \\ \qquad\qquad C=O \\ \qquad\qquad \diagup \\ \qquad\quad C_6H_5 \end{matrix}$$

ist es umgekehrt. Dem System gekreuzter Doppelbindungen erteilt man deshalb die Partialvalenzformel:



Am reaktionsfähigsten sind also Körper mit gekreuzten Doppelbindungen, dann folgen solche mit konjugierten Doppelbindungen und beide übertreffen die mit einfacher Doppelbindung. So beobachtet man bei Kohlenwasserstoffen eine Steigerung der Reaktionsfähigkeit vom Äthylen über das Butadiën $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$, zum Fulven

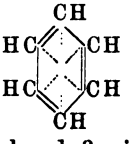


welch letzteres sehr unbeständig ist. Auch hat sich ergeben, daß Triketone mit benachbarten Ketogruppen viel ungesättigter sind, als ebensolche Diketone und diese wieder ungesättigter sind, als die einfachen Ketone. Weiter zeigte es sich, daß die Verbindungen mit konjugierten Systemen stärker farbig sind, als die einfach ungesättigten Verbindungen, darauf wird im Kapitel „Farbe und chemische Konstitution“ näher eingegangen.

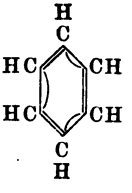
Aus diesen, keineswegs vollständig aufgeführten Beispielen sieht man, wie fruchtbar sich die Thielesche Theorie zur Erklärung vieler bisher unverständlicher Reaktionen der Fettreihe verwenden läßt. Von noch viel größerer Wichtigkeit wurde sie aber für das Verständnis des Benzols und seiner Derivate.

Wir haben oben die wichtigsten Resultate von A. v. Baeyers Untersuchungen über die Konstitution des Benzols mitgeteilt: Die Kekulésche Formel mit ihren drei doppelten Bindungen kann das gesättigte Verhalten des Benzolkernes um so weniger erklären, als seine Hydroderivate mit zwei und mit einer doppelten Bindung ein typisch ungesättigtes Verhalten zeigen. Baeyer hat deshalb angenommen, daß sechs Valenzen unter bestimmten Umständen in der Lage sind, sich gegenseitig abzusättigen und auf dieser Grundlage in Anlehnung an Armstrong die sogenannte „zentrische“ Benzolformel aufgestellt. Ein innerer Grund dafür, daß sich unter den gegebenen Umständen gerade sechs Valenzen

zu einem gesättigten System vereinigen können oder müssen, ließ sich nicht anführen. Auf Grund der Thieleschen Theorie muß man a priori erwarten, daß der wirkliche Benzolkern ein ungesättigtes Verhalten zeigt. In einem ringförmigen System von drei doppelten Bindungen, wie sie Kekulés Formel annimmt, müssen wir an jedem doppelt gebundenen Atom Partialvalenzen annehmen:

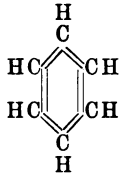


Es ist leicht ersichtlich, daß sich hier sämtliche Partialvalenzen zu inaktiven Doppelbindungen absättigen können und daß dadurch ein System konjugierter Doppelbindungen von folgender Form entsteht:



Da alle Partialvalenzen von gleicher Größe sind, so können sie sich völlig absättigen und damit ein so gesättigtes System bilden, wie es dem Benzol entspricht.

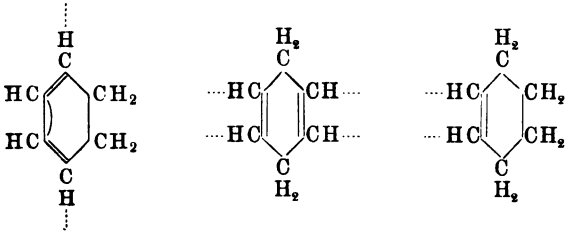
„Da durch den Ausgleich der Partialvalenzen auch die ursprünglichen drei Doppelbindungen inaktiv geworden sind, können sie sich von den drei sekundären Doppelbindungen nicht mehr unterscheiden. Das Benzol enthält also sechs inaktive Doppelbindungen[1])... Damit verschwindet auch der Unterschied zwischen den Orthostellungen 1, 2 und 1, 6, welchen Kekulé durch seine bekannte Oszillationshypothese zu überwinden suchte. Man kann also das Benzol durch die Formel ausdrücken:



[1]) Wegen der geringen Additionsfähigkeit des Benzols kann man nach Thiele annehmen, daß sich an jedem Kohlenstoffatom des Kerns noch ein geringer Rest freier Affinität (also eine sehr kleine Partialvalenz) befindet.

wenn man Gewicht darauf legt, die Gleichheit der Orthobeziehungen und den gesättigten Charakter auszudrücken."

Ist nun obige Benzolformel, die den gesättigten Charakter des Kerns so plausibel zum Ausdruck bringt, auch geeignet, den ungesättigten Charakter der Hydrierungsprodukte zu erklären? Wenn zwei und vier Atome Wasserstoff an das Benzol addiert werden, so entstehen die Systeme:



die ihre Partialvalenzen nur teilweise oder gar nicht absättigen können und darum ungesättigten Charakter zeigen müssen.

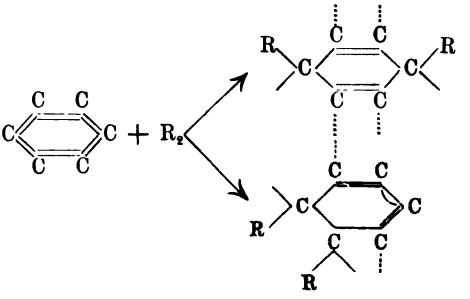
Somit ist der Unterschied im Verhalten der Benzolderivate ihren Hydrierungsprodukten gegenüber durch die Thielesche Theorie kausal begründet, und auch das thermische Verhalten jener Körper ist nach dem auf S. 28—29 Ausgeführten nicht mehr rätselhaft.

Vor allem tritt in dieser Formel unter den üblichen Annahmen auch die so oft beobachtete Beziehung zwischen o- und p-Stellung und das isolierte Verhalten der m-Stellung[1]) in ein durchaus verständliches Licht.

In der Atomanordnung $\overset{1}{C}=\overset{2}{C}-\overset{3}{C}=\overset{4}{C}$ tritt, wie oben ausgeführt, eine Anlagerung an 1 und 4 ein, weil sich dort eben Partialvalenzen befinden. Findet aber Addition an den Benzolkern statt, so wird das ganze System von Doppelbindungen gesprengt, und darum kann die Addition ebensogut in 1,2-, wie in 1,4-Stellung erfolgen, nie aber in 1 und 3.

---

[1]) Vgl. hierüber Lellmann, Ber. **17**, 2719 (1884); Armstrong, Journ. of the Chem. Soc. **51**, 258, 583 (1887); Morley, ebend., S. 579; Crum Brown und Gibson, ebend. **61**, 367 (1892); Flürschheim, Journ. f. prakt. Chem. **66**, 321 (1902); ferner **71**, **76**.



Welche Art von Anlagerung eintritt, hängt von Umständen ab, die größtenteils noch unbekannt sind.

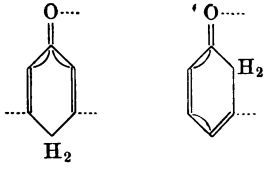
Denkt man sich nun noch nach Armstrong (Journ. chem. Soc. 1887, S. 258) die Substitution in der o-p-Reihe als Additionsvorgang mit darauf folgender Abspaltung, so ist das gleichzeitige Auftreten von o- und p-Derivaten leicht zu erklären.

Betrachten wir nun die einzelnen Benzolderivate im Lichte der Thieleschen Theorie.

Das Phenol.

So wie wir es gewöhnlich schreiben, hat Phenol die Formel:

Obwohl es einen gesättigten Benzolkern enthält, ist es ein eminent reaktionsfähiger Körper. Diese Reaktionsfähigkeit schwindet erst, wenn der am Hydroxyl befindliche Wasserstoff durch einen Substituenten wie Alkyl, Acetyl usw. ersetzt ist. Nun wissen wir, daß die im Phenol vorkommende Gruppierung C=C.OH in der Fettreihe leicht in das gesättigte System CH–C=O übergeht. Denkt man sich nun dieselbe Umlagerung beim Phenol vor sich gehend, so kann das in zweierlei Weise geschehen und dementsprechend zu zwei neuen Atomgruppierungen führen:

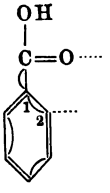


Beide Formen haben Partialvalenzen und müssen deshalb Reaktionsfähigkeit zeigen. Es hindert uns nun nichts, anzunehmen, daß die Hydroxylform des freien Phenols durch Atomschwingungen innerhalb des Moleküls sich vorübergehend in die tautomeren Formen mit Partialvalenzen verwandelt und daß davon die Reaktionsfähigkeit abhängt.

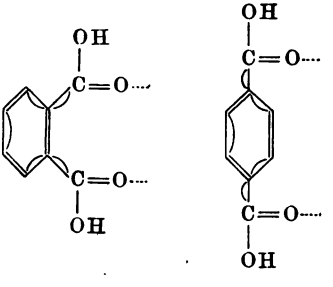
Analoges gilt natürlich für die mehrwertigen Phenole.

Hydrierung der Benzolcarbonsäuren.

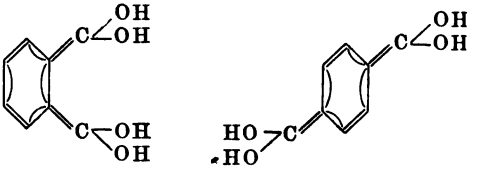
Die Benzolcarbonsäuren enthalten C=O direkt an eine Doppelbindung des Kerns angelagert. Wir erhalten somit den Fall gekreuzter Doppelbindungen (s. S. 50):



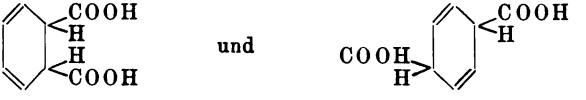
Dadurch bleibt eine ganze Partialvalenz an Sauerstoff und eine kleinere am Kohlenstoffatom 2. Wie müßte nun die Reduktion der Phtalsäuren im Sinne der Thieleschen Theorie verlaufen? Sehen wir von den kleinen Partialvalenzen ab, so hätten wir die Formeln der o- und Terephtalsäure folgendermaßen zu schreiben:



Bei der Reduktion erfolgte somit der Angriff am Sauerstoff und durch entsprechende Umwandlung müßten, da wir fortlaufende Systeme doppelter Bindungen haben, primär folgende Verbindungen entstehen:



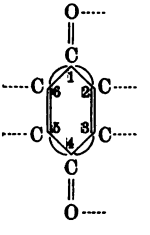
die sich aber sofort umlagern zu:



In der Tat wurde dieser Reduktionsverlauf auch beobachtet. Analog ist es beim Terephtalaldehyd, nur wird dieser viel leichter reduziert, weil seine Carbonyle als Aldehydcarbonyle weniger widerstandsfähig gegen Reduktionsmittel sind.

Chinon und chinoide Verbindungen.

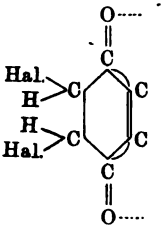
Die Erfahrung hat gezeigt, daß in den Chinonen gewisse Kernwasserstoffatome leicht beweglich geworden sind [1]). Die üblichen Benzolformeln vermögen das nicht gut auszudrücken. Erteilt man dem Chinon die Ketoformel, so erhält man im Sinne der Theorie von den Partialvalenzen folgendes Bild:



Wir sehen an den zwei Sauerstoffatomen zwei ganze, an den Kohlenstoffatomen 2 3 5 6 vier kleine Partialvalenzen, während die Affinitätsreste an den Atomen 1 und 4 völlig verbraucht sind. An diesen letzteren Kohlenstoffatomen können somit die Additionen nicht einsetzen. Wenn aber Atome oder Atomgruppen mit Chinon reagieren, so wird der Verlauf ihrer Addition in sehr hohem Grade

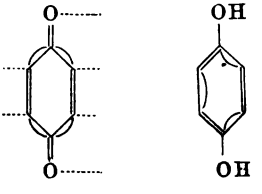
[1]) Vgl. Kehrmann, Ber. **31**, 978 (1898).

von ihrer Natur abhängen. Wasserstoff wird in erster Linie am Sauerstoff angreifen und so Hydrochinon erzeugen. Halogen aber wird sich an Kohlenstoff begeben und primär ein Additionsprodukt der Formel



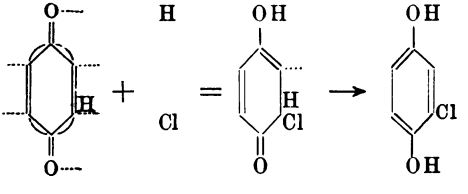
liefern. Nun sind aber die Affinitätsreste an den Kohlenstoffatomen 2 und 3 verschwunden, da sich vollwertige konjugierte Doppelbindungen gebildet haben, und darum könnte jetzt die Addition eines zweiten Moleküls nicht mehr mit der Leichtigkeit möglich sein wie vorher. Das ist in der Tat der Fall [1]).

Wenn Wasserstoff auf Chinon einwirkt, so findet er seinen günstigsten Angriffspunkt an den Sauerstoffatomen:



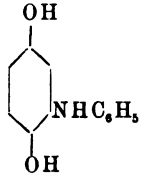
Daß das entstehende Hydrochinon mit Wasserstoff nicht mehr leicht reagieren kann, ist nach obiger Formel ohne weiteres verständlich.

Bei der Addition von Halogenwasserstoff an Chinon wird der Wasserstoff am Sauerstoff, das Halogen am Kohlenstoff angreifen und so interpretiert Thiele diese Reaktion wie folgt:



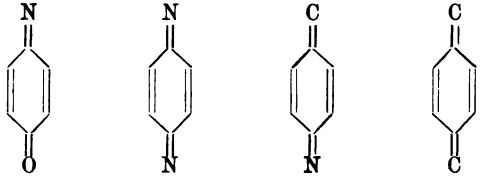
[1]) Nef, Journ. f. prakt. Chem. **42**, 182.

Da der Stickstoff keine Neigung hat, sich mit Sauerstoff direkt zu verbinden, so wird sich Anilin analog wie Salzsäure an Chinon anlagern und es wird die Verbindung

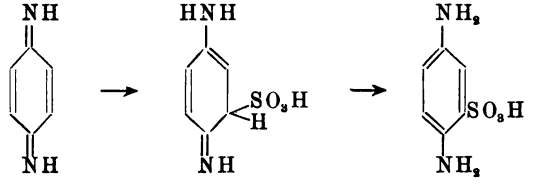


primär entstehen müssen, die sich dann weiter verändert.

Denkt man sich den Sauerstoff des Chinons ganz oder teilweise durch =N oder =C ersetzt, so entstehen die Typen:



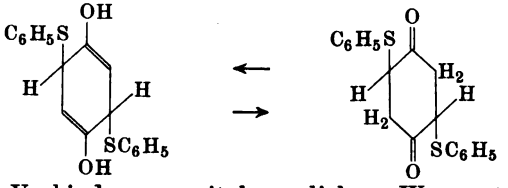
die sich in vielen Farbstoffen vorfinden. Nach dieser Analogie kann man erwarten, daß sich bei diesen Farbstoffen die Einwirkung gewisser Agenzien analog vollzieht wie beim Chinon, z. B. die Einwirkung von schwefliger Säure auf Chinondiimid:



Wir verstehen es so, warum sich eine Sulfosäure des p-Phenylendiamins bilden muß.

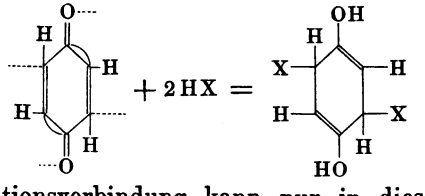
Eine nur wenig andere Formel wie Thiele erteilte Th. Posner[1]) dem Chinon. Durch Einwirkung von Thiophenol auf Chinon entsteht ein Additionsprodukt von 2 Mol. Thiophenol auf 1 Mol. Chinon, dem Posner auf Grund einer Experimentaluntersuchung folgende tautomeren Formeln erteilt:

[1]) Lieb. Ann. **336**, 106 (1904); siehe auch Journ. prakt. Chem. **83**, 471 (1911).

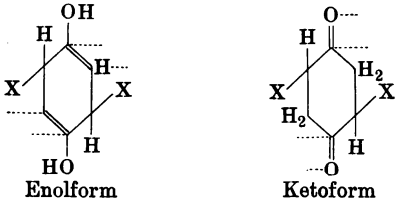


Andere Verbindungen mit beweglichem Wasserstoffatom, besonders Phenole, begeben sich bei der Addition an Chinon an dieselben Stellungen. Mit Rücksicht auf eine einheitliche Interpretierung macht nun Posner eine etwas andere Annahme über die Absättigung der Partialvalenzen wie Thiele. Während dieser annimmt, daß die Kohlenstoffatome 1 und 4 ihre Partialvalenzen nach zwei Seiten, also nach 2 und 6 bzw. 3 und 5 absättigen, zieht Posner es vor, anzunehmen, daß eine solche Teilung der Partialvalenz nicht stattfindet, sondern daß sich die Partialvalenz nur nach einer Seite ausgleicht, also entweder nach 2 oder 6 bzw. 5 oder 3. So entstehen die gleichwertigen Formeln:

In ihnen sind zwei getrennte Systeme konjugierter Doppelbindungen, deren jede für sich einen Komplex addiert, z. B.:



Diese Additionsverbindung kann nur in dieser Enol- oder aber in der tautomeren Ketoform existieren, denn bei beiden Formen:

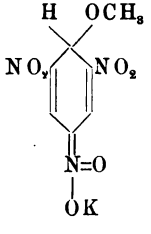


Enolform Ketoform

sind Anzahl und der Sättigungszustand der Partialaffinitäten gleich. Stark farbigen Verbindungen wird man die Ketoform zuerteilen.

Wenn sich Halogenwasserstoff, Anilin u. a. Körper an Chinon addieren, so findet primär Anlagerung in analoger Weise statt, wie es obige Gleichung ausdrückt, sekundär findet dann noch eine Entfernung von Wasserstoffatomen statt, wobei wahre Benzolderivate, z. B. Dihalogenhydrochinon, Dianilinochinon gebildet werden.

Mit Hilfe der Anschauungen über Partialvalenzen konnte Meisenheimer [1]) auch gewisse Reaktionen aromatischer Nitrokörper dem Verständnis näher bringen, für die man früher keine rechte Erklärung wußte. Schon lange war es bekannt, daß z. B. Trinitrobenzol und ähnliche Verbindungen sich in Alkalien unter Salzbildung lösen. Arbeitete man mit methylalkoholischem Kali, so erhält man häufig isolierbare Salze, die aber stets die Bestandteile des Methylalkohols enthielten. Über die Konstitution dieser Salze hat man verschiedene Ansichten geäußert, aber die von Meisenheimer dürfte nach dem augenblicklichen Stande der Frage die meiste Wahrscheinlichkeit haben. Er zeigte, daß bei aromatischen Nitrokörpern die Fähigkeit, Kaliumalkoholat zu addieren, hervortritt, wenn durch geeignete Substitution der Ausgleich der Partialvalenzen vermindert und so die Reaktionsfähigkeit an einem zur Nitrogruppe o- und p-ständigen Kohlenstoffatom erhöht wird. So sieht er z. B. das Einwirkungsprodukt von methylalkoholischem Kali auf s-Trinitrobenzol als Salz folgender Formel an:

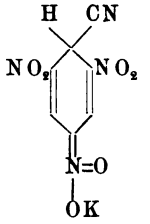


Analoge Formeln stellt Meisenheimer (l. c.) für das Einwirkungsprodukt von methylalkoholischem Kali auf Trinitroanisol usw. auf. Eingehenderes folgt später beim Nitronaphtalin und Anthracen.

Auch Cyankalium reagiert mit höher nitrierten Derivaten des Benzols oder Naphtalins in ähnlicher Weise wie wässerige

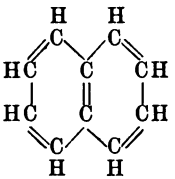
[1]) Lieb. Ann. **323**, 219 und 241 (1902).

und alkoholische Kalilösung unter Bildung roter Salze. Die Produkte dieser Einwirkung formuliert Meisenheimer analog wie die obigen und erteilt z. B. dem Salz aus Cyankalium und Trinitrobenzol folgende Formel:



Das Naphtalin.

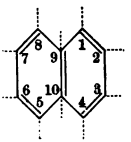
Nach der am meisten diskutierten Formel von E. Erlenmeyer sen.



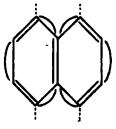
besteht das Naphtalin aus zwei aneinander gelagerten Benzolkernen. Es müßte somit dem Benzol in seinem Verhalten sehr ähnlich sein.

Nun zeigte aber Bamberger, daß Naphtalin reaktionsfähiger ist als Benzol. Es addiert mit relativ großer Leichtigkeit zwei und vier Atome Wasserstoff, um dann aber einer weiteren Addition einen solchen Widerstand entgegenzusetzen, daß man glaubt, ein Benzolderivat vor sich zu haben. Wir haben früher (S. 30) ausgeführt, wie Bamberger durch seine Theorie potentieller Valenzsysteme eine Erklärung für diesen merkwürdigen Reduktionsverlauf zu geben suchte. Für seine weitere Beobachtung, daß der Angriff des Wasserstoffs usw. stets in den α-Stellungen erfolgt, konnte er keine Deutung finden. Hier vermag wieder Thieles Hypothese eine kausale Begründung zu geben.

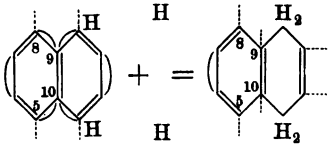
In der Erlenmeyerschen Naphtalinformel müssen wir an sämtlichen zehn Kohlenstoffatomen Partialvalenzen annehmen:



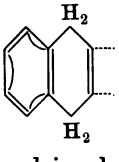
Indem diese sich zu konjugierten Doppelbindungen vereinigen, werden die Partialvalenzen an 2, 3 und 6, 7 völlig kompensiert. Indessen reichen die Partialvalenzen von 9 und 10 nicht hin, um die an 1 und 8 bzw. 4 und 5 völlig abzusättigen. An 9 und 10 werden die Partialaffinitäten zweifelsohne völlig verbraucht, aber an 1 und 4, sowie an 5 und 8, also in den α-Stellungen, müssen Affinitätsreste — nennen wir sie wieder „halbe“ Partialvalenzen — übrigbleiben. Die Thielesche Formel für Naphtalin ist somit die folgende:



Diese halben Partialvalenzen bewirken es, daß die α-Stellungen leichter angegriffen werden als die anderen. Denken wir uns nun, daß sich zwei Atome Wasserstoff an Naphtalin anlagern, so werden sie entweder an 1 und 4 oder an 5 und 8 angreifen. Nehmen wir den ersten Fall, so haben wir das Beispiel einer 1, 4-Addition bei konjugierter Kohlenstoffdoppelbindung:



Dabei sind nun aber von 9 und 10 die Teilbeträge der Partialvalenzen frei geworden, welche früher nach 1 und 4 hin gesättigt waren. Diese Teilbeträge können sich dann mit denen, die an 8 und 5 sowieso noch frei sind, zu einer völlig inaktiven Doppelbindung vereinigen und wir erhalten ein Dihydronaphtalin von der Formel:

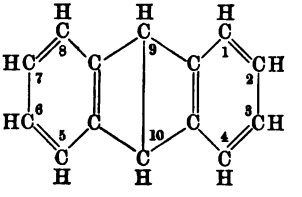


in dem sich ein inaktiver Benzolring befindet. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß das Molekül nur noch zwei Atome Wasserstoff leicht addieren kann. Damit ist nun nicht nur die Tatsache, daß die Reduktion stets in α-Stellung einsetzt, erklärt, sondern

auch die Erfahrung, daß die leichte Additionsfähigkeit aufhört, wenn vier Atome Wasserstoff in den Naphtalinkern eingetreten sind. Die Thielesche Theorie erklärt also hier die ganze Erscheinung, während Bamberger sie nur zum Teil interpretieren konnte [1]).

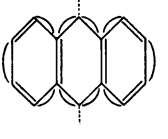
Das Anthracen.

Nach der häufig angewendeten Formel des Anthracens mit einer Parabindung:



müßte dieser Kohlenwasserstoff ein sehr wenig reaktionsfähiger Körper sein, da er außer zwei inaktiven Benzolkernen nur einfache Bindungen enthält. Nun werden aber im Anthracen die Kohlenstoffatome 9 und 10 von einer ganzen Anzahl von Reagenzien leicht angegriffen.

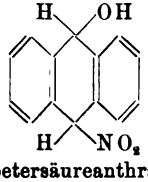
Um diese Reaktionsfähigkeit auszudrücken, nimmt Thiele an, daß im Anthracen überhaupt keine Bindung zwischen den γ-Kohlenstoffatomen existiert, sondern daß sich vielmehr die vierte Valenz der Kohlenstoffatome 9 und 10 in Komponenten teilt, um die Partialvalenzen der benachbarten Benzoldoppelbindungen abzusättigen. Ein Teil dieser Partialvalenzen wird nun aber bereits von benachbarten Partialvalenzen paralysiert und deshalb muß an den Kohlenstoffatomen 9 und 10 ein wesentlicher Betrag von Affinität übrigbleiben, die eben die Reaktionsfähigkeit jener Kohlenstoffatome verursacht. In der Tat findet die Einwirkung vieler Reagenzien, besonders niederer Stickoxyde, auf Anthracen in den Stellen 9 und 10 [2]) statt. Darum erteilte Thiele [3]) dem Anthracen die Formel:



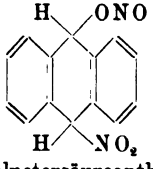
[1]) Vgl. weiter Meisenheimer, Lieb. Ann. **323**, 218 (1902). — [2]) Ebend. **323**, 205 (1902); **330**, 133 (1904). — [3]) Ebend. **306**, 141 (1899).

Mit Hilfe dieser Formel gelang es Meisenheimer, die Einwirkung von niederen Stickoxyden auf Anthracen in einer Weise aufzuklären, wie es auf Grund der früheren Formeln nicht möglich gewesen wäre.

In der Absicht, Nitroderivate des Anthracens zu gewinnen, ließen Liebermann und Lindemann[1]) nitrose Gase auf Anthracen einwirken. Je nach den Reaktionsbedingungen entstanden zwei verschiedene Produkte, die sie Salpetersäureanthracen, $C_{14}H_{10}NO_3H$, und Untersalpetersäureanthracen, $C_{14}H_{10}N_2O_4$, nannten. Meisenheimer wies später nach[2]), daß diese Verbindungen Derivate des Anthracens sind, und daß ihnen folgende Konstitution zukommt:

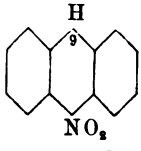


Salpetersäureanthracen



Untersalpetersäureanthracen.

Beide Produkte geben beim Behandeln mit Natronlauge ein und dieselbe Verbindung, die Liebermann und Lindemann Nitrosoanthron nannten. Aus Untersuchungen von Meisenheimer[3]) und Dimroth[4]) ergab sich, daß Nitrosoanthron nichts anderes als ein Nitroanthracen von der Konstitution:



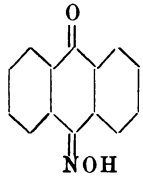
ist. Das gleiche Nitroanthracen erhielt später Perkin[5]), als er Nitroderivate des Anthracens, die er durch Nitrierung bei Gegenwart von Alkohol erhalten hatte, mit Alkali zersetzte.

Sowohl Liebermann und Lindemann als auch Perkin hatten bei obigen Reaktionen neben dem in Alkali unlöslichen Nitroanthracen alkalilösliche Nebenprodukte beobachtet. Die erstgenannten Forscher gaben ihrem Nebenprodukt die Formel $C_{14}H_{11}NO_2$ und nannten es Nitrosohydranthron, Perkin fand für seinen alkalilöslichen Körper die Formel $C_{14}H_9NO_2$ und gab ihm den Namen Pseudonitrosoanthron.

---

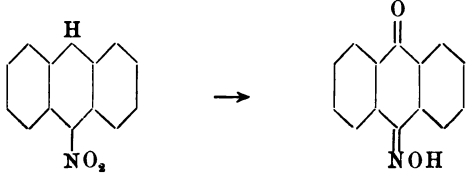
[1]) Ber. **13**, 1584 (1880). — [2]) Ber. **33**, 3547 (1900). — [3]) Ebend. — [4]) Ber. **34**, 219 (1901). — [5]) Journ. chem. Soc. **59**, 634 (1891).

Meisenheimer stellte nun fest[1]), daß Nitrosohydranthron und Pseudonitrosoanthron identisch sind, daß der Verbindung Perkins Formel zukommt, und daß sie nichts anderes als Anthrachinonmonoxim



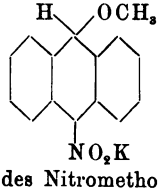
ist. Weiter zeigte Meisenheimer, daß man diesen Körper in beliebigen Mengen aus Nitroanthracen darstellen kann, wenn man dieses mit 10proz. methylalkoholischen Kali behandelt.

Wie kann nun aber die Verwandlung:



durch die oben erwähnte einfache Reaktion vor sich gehen?

Man könnte annehmen, daß die Nitrogruppe intramolekular das Wasserstoffatom an 9 zu OH oxydiert und dabei selbst zu NO reduziert wird. So entstände die tautomere Form des Anthrachinonmonoxims. Dieser Reaktionsverlauf ist indessen höchst unwahrscheinlich, weil bei der Behandlung von Nitroanthracen mit z. B. methylalkoholischem Kali noch methoxylhaltige Nebenprodukte entstehen. Ja, man kann diese Nebenprodukte durch Abänderung der Reaktionsbedingungen zum Hauptprodukte machen. Schüttelt man Nitroanthracen mit methylalkoholischem Kali, so geht es in ein Kaliumsalz über, dem die Formel:



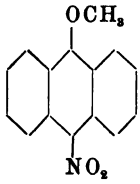
Kaliumsalz des Nitromethoxyanthracens

zukommen muß.

---

[1]) Lieb. Ann. **323**, 204 (1902).

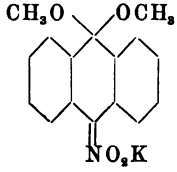
Diesem Kaliumsalze liegt die Verbindung:



Nitromethoxyanthracen

zugrunde und kann aus ihm gewonnen werden.

Dieser Nitrokörper kann nun von neuem $KOCH_3$ addieren, wobei die Verbindung:

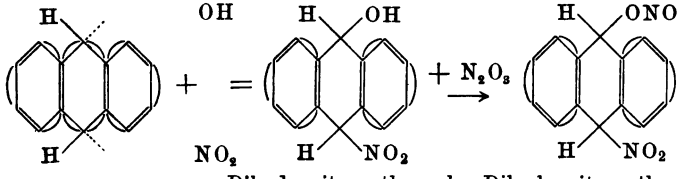


Kaliumsalz des Nitroanthrondimethylacetals

sich bildet.

Diese Reaktionen lassen sich nach Thieles Theorie leicht erklären:

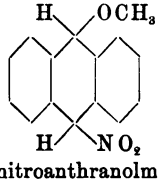
1. Einwirkung nitroser Dämpfe auf Anthracen:



Dihydronitroanthranol, d. i. Salpetersäure-anthracen

Dihydronitroanthranylnitrit, d. i. Untersalpetersäureanthracen.

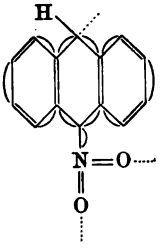
Ist nun Methylalkohol zugegen, so kann sich aus beiden durch Umsetzung von OH oder ONO mit $HOCH_3$ auch die Verbindung:



Dihydronitroanthranolmethyläther

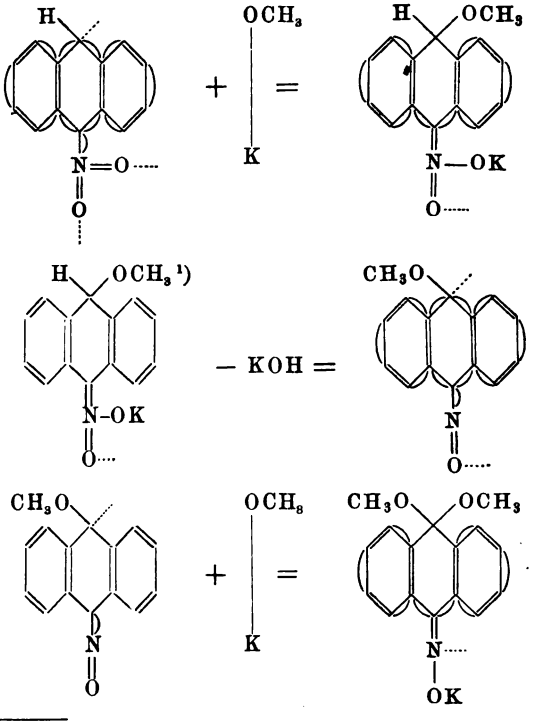
bilden.

Alle diese drei Verbindungen können nun durch Abspaltung von Wasser, salpetriger Säure oder Methylalkohol in Mononitroanthracen übergehen, dem im Sinne der Thieleschen Hypothese die Formel:

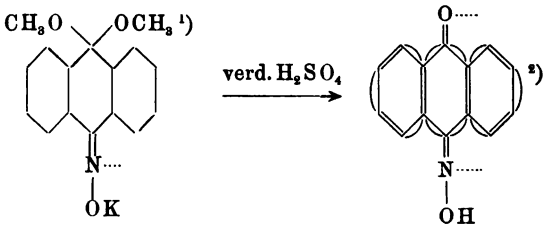


zukommen muß.

2. Bildung von Anthrachinonmonoxim und Nitroanthrondimethylacetal aus Mononitroanthracen:

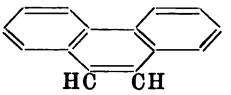


[1]) Die bei der Reaktion nicht in Betracht kommenden konjugierten Bindungen sind hier weggelassen.



Phenanthren.

Im Phenanthren:



führen Thieles Betrachtungen zu der Annahme, daß sich die Partialvalenzen der mittleren CH=CH-Gruppe nur unvollkommen absättigen können. Bekanntlich ist denn auch diese Gruppe sehr reaktionsfähig [3]).

Selbstverständlich lassen sich Thieles Hypothesen auch auf andere Ringsysteme übertragen, indessen können wir darauf hier nicht weiter eingehen.

Die konjugierten und die besprochenen Bindungssysteme drücken ihren Stempel oft auch in charakteristischer Weise den physikalischen Konstanten chemischer Verbindungen auf. Wir werden später bei den Kapiteln über Molekularrefraktion, Verbrennungswärme usw. hierauf noch zurückkommen.

Thieles Hypothese ist seit ihrem Erscheinen der Gegenstand lebhafter Erörterungen gewesen. Im Kreuzfeuer des Wider und Für ist, wie wir sahen, manches von ihrer ursprünglichen Gestalt abgefallen. Andererseits hat sie sich aber als bildungsfähig erwiesen und Interpretationen ermöglicht, die ohne sie nicht so einfach und plausibel zu geben waren, ja sie hat die Weiterentwickelung in Fluß gebracht und neuen Zielen zugeführt.

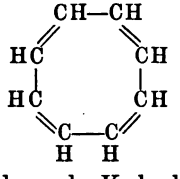
Bald nach ihrer Veröffentlichung wurden Versuche gemacht, alle die Erscheinungen, wegen denen Thiele seine Hypothese

---

[1]) Die bei der Reaktion nicht in Betracht kommenden konjugierten Bindungen sind hier weggelassen. — [2]) Nähere Einzelheiten siehe l. c. und eine neuere Arbeit Lieb. Ann. **355**, 249 (1907). — [3]) Siehe auch die Arbeiten von J. Schmidt und A. Werner, sowie deren Mitarbeiter, Ber. **33** und folgende Jahrgänge.

aufstellte, durch räumliche Vorstellungen zu erklären. Besonders E. Knoevenagel[1]) und E. Erlenmeyer jun.[2]) haben hier ausführliche Anschauungen entwickelt. In der vorigen Auflage dieses Buches habe ich sie in übersichtlichem Auszug gegeben. Diesmal sind sie weggelassen, weil man sie inzwischen kaum benutzt und darum auch nicht weiter entwickelt hat. Alle diese stereochemischen Annahmen erfordern nämlich eine solche Anzahl von Spezialhypothesen über Atombewegungen usw., die sich nicht beweisen lassen, daß man sich fragen muß, ob vorläufig die Vorteile im richtigen Verhältnis zum Aufwand an Hypothesen stehen. Thieles Annahme von Partialvalenzen dürfte einstweilen noch die einfachste Arbeitshypothese bleiben, besonders wenn man bestimmtere Vorstellungen über die spezifische Verwandtschaft der Atome zueinander heranzieht, auf die wir später zu sprechen kommen.

Ganz kürzlich ist die Frage nach der Konstitution des Benzols in ein neues Stadium getreten durch eine Untersuchung von R. Willstätter und E. Waser[3]). Es gelang der Experimentierkunst dieser Forscher, den Kohlenwasserstoff Cyklooktatetraën:



darzustellen. Wie Benzol nach Kekulés und den abgeleiteten Formeln abwechselnd drei einfache und drei doppelte Bindungen in einem Sechsring enthält, so besitzt Cyklooktatetraën deren vier in einem Achtring. Das Cyklooktatetraën hat also in bezug auf die übliche Konstitutionsformel eine gewisse Ähnlichkeit mit der des Benzols und man könnte danach auf eine gewisse Ähnlichkeit im chemischen Verhalten beider schließen. Es zeigte sich aber, daß das Cyklooktatetraën ein überaus ungesättigter Körper ist, der in dieser Hinsicht in einem gewissen Gegensatz zum Benzol steht. Willstätter sagt darüber[4]): „Vom Benzol ist das Cyklooktatetraën im chemischen Verhalten vollkommen verschieden; wie die folgenden Reaktionen zeigen, ist es ein wahres Cycloolefin:

[1]) E. Knoevenagel, Verhandl. des Naturhistor.-Mediz. Vereins zu Heidelberg **11**, 196 (1907); Lieb. Ann. **311**, 203 (1900); Ber. **36**, 2806 (1903). — [2]) E. Erlenmeyer, Lieb. Ann. **316**, 50 ff. — [3]) Ber. **44**, 3423 (1911). — [4]) Ebend., S. 3428.

1. Das Tetraën addiert bei Gegenwart von Platin rasch vier Mole Wasserstoff, während Benzol unter gleichen Bedingungen keinen Wasserstoff aufnimmt.

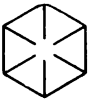
2. Das Tetraën reduziert heftig Permanganat und addiert Brom sofort.

3. Es ist nicht leicht substituierbar, mit Salpeterschwefelsäure gibt es keine Nitroverbindung, sondern es verharzt.

4. Das Tetraën stabilisiert sich durch Umlagerung in Isomere mit Brückenbindungen."

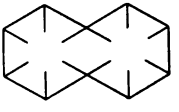
Aus den üblichen Formeln des Benzols und Cyklooktatetraëns ist dieser Gegensatz im chemischen Verhalten nicht zu ersehen, und damit verlieren diejenigen Konstitutionsformeln des Benzols an Wahrscheinlichkeit, welche den spezifischen Charakter dieses Körpers und seiner Derivate aus dem Alternieren der einfachen und doppelten Bindungen erklären. Auch beim Cyklooktatetraën müßte man, wie beim Benzol, im Sinne der Thieleschen Theorie eine Absättigung der Partialvalenzen an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen erwarten, und dieser müßte ein entsprechendes Gesättigtsein im chemischen Verhalten entsprechen. Da das nicht der Fall ist, so kann man den Sättigungszustand nicht mehr als Folge eines Ausgleichs von Partialvalenzen benachbarter Doppelbindungen ansehen, denn hinsichtlich der Peripherie sind die Formeln des Cyklooktatetraëns und des Benzols nach Kekulé nicht wesentlich verschieden. Man kommt nach diesen Beobachtungen wieder auf die von A. v. Baeyer so scharf herausgearbeitete Ansicht zurück, daß sich im Benzolring sechs Kohlenstoffvalenzen in besonderer Art absättigen müssen. Das weckt Erinnerungen an die Claussche und an die zentrische Benzolformel von Armstrong und Baeyer (s. S. 29). Die Diagonalformel von Claus, die eine Absättigung von sechs Valenzen des Benzolkerns in Diagonalbindungen annimmt, kann ohne Spezialhypothesen keine genügende Schreibweise abgeben. Man kennt z. B. im Bicyklooktan einen Körper mit einer Diagonalbindung, und diese besitzt darin eine große Beständigkeit. Willstätter knüpft deshalb seine theoretischen Betrachtungen an die zentrische Benzolformel von Armstrong und Baeyer an. In der bisher üblichen Schreibweise bringt sie nicht deutlich genug zum Ausdruck, daß der Entfernung der Kohlenstoffatome vom Zentrum für die zentrischen Valenzen irgend eine Bedeutung zukommt. Daher schlagen Will-

stätter und E. Waser[1]) vor, die Benzolformel mit Valenzstrichen bis gegen den Mittelpunkt hin zu schreiben:

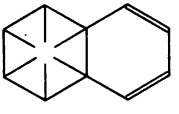


Die Molekularrefraktionen des Benzols, Cyklopentadiëns und Cyklooktatetraëns unterscheiden sich nicht in charakteristischer Weise. Darum können diese Verhältnisse hier nicht in Betracht gezogen werden.

Wie gestaltet sich nach dieser Konstitutionsformel des Benzols diejenige des Naphtalins? Wir haben gesehen, daß beide Körper im chemischen Verhalten, z. B. bei der Hydrierung, gewisse Unterschiede zeigen. Naphtalin addiert leichter und ist darum weniger gesättigt. Die Bamb'ergersche zentrische Naphtalinformel:



bringt das nicht zur Anschauung, und darum ersetzen Willstätter und Waser sie durch die Formel:



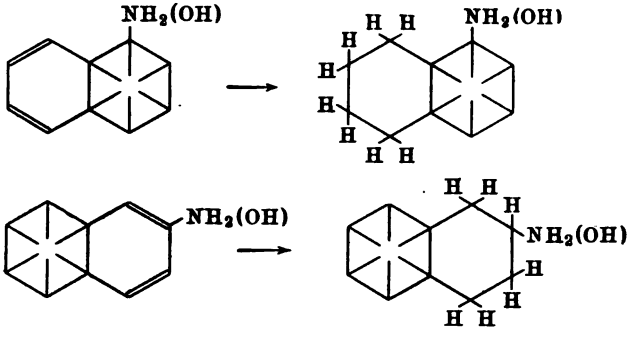
die C. Harries schon früher[2]) aus dem Verhalten von Naphtalin gegen Ozon abgeleitet hatte.

In ihr ist ein Kern zentrisch, der andere olefinisch abgesättigt. In dieser Auffassung erinnert das Naphtalin an viele bicyklische Kondensationsprodukte der o-Diamine und des Brenzcatechins, die sich durch besondere Beständigkeit der an das Benzol angegliederten Ringe auszeichnen. Die Willstätter-Wasersche Formel des Naphtalins erklärt sehr gut die Reaktionsfähigkeit der α-Stellen, die Übergänge in rein aromatische Hydroverbindungen usw. Wegen ihrer Unsymmetrie sind allerdings Isomerien möglich, die bisher nicht beobachtet wurden. Das nötigt zu der Annahme, daß sich in jedem Substitutionsprodukt eine der beiden möglichen Gruppierungen einstellt.

---

[1]) Ber. **44**, 3430 (1911). — [2]) Lieb. Ann. **343**, 311, 336 (1905).

Da die α- und β-Amino- und Oxynaphtaline bei der Hydrierung teils ar-, teils ac-Verbindungen liefern, so wären die Substitutionsprodukte des Naphtalins selbst als ar- und als ac-Derivate zu betrachten, z. B.:



Schon früh brach sich in der Chemie die Ansicht Bahn, daß die Kraft, welche die Atome zu Molekülen zusammentreibt, unmöglich eine einsinnig anziehende, wie etwa die Schwerkraft, sein könne. Zu Anfang des vorigen Jahrhunderts begann, wie schon ausgeführt, die Analogie mit den entgegengesetzten Elektrizitäten und ihrer Ausgleichung in die theoretische Auffassung chemischer Prozesse hineinzuspielen. Durch Berzelius gelangte sie eine Zeitlang zu internationaler Annahme, um dann aber lange Zeit fast unbeachtet zu bleiben.

Zur Zeit als Kekulés Ansichten mehr und mehr an Boden gewannen und die elektrochemischen Ansichten immer weiter zurückgedrängt wurden, erhob vor allem C. W. Blomstrand seine Stimme. In seinem klassischen Werke „Die Chemie der Jetztzeit“ (1869) gelang es ihm, den Faden der elektrochemischen Anschauungen des Berzelius harmonisch dem Gewebe der Theorien von Frankland, Kolbe, Kekulé u. a. einzufügen. Er zeigte, daß von den gegnerischen Ansichten jede einen wahren Kern enthält, der den anderen fehlt und daß beide in ihrer Verschmelzung ein viel vollständigeres Bild der Vereinigung von Atomen geben können als jede für sich allein. Zwar verhallte Blomstrands Stimme im Laufe der Weiterentwickelung fast vollständig, aber neuerdings hat man sich verschiedentlich seiner wieder erinnert und z. B. an der Richtigkeit seiner schon 1869 entwickelten Formel der Diazosalze (Diazoniumsalze) gesehen, wie

brauchbar seine diesbezüglichen theoretischen Ableitungen waren. Seine Deutung der Diazosalze als Verbindungen des kombinierten drei- und fünfwertigen Stickstoffs haben schon seit mehr als einem Dezennium die lange herrschende Kekulésche Ansicht völlig verdrängt. Ebenso leitete Blomstrand bereits 1869 aus den Eigenschaften der Isonitrile ab, daß sie die Gruppierung $\overset{II}{C}\overset{III}{N}$, also zweiwertigen Kohlenstoff besitzen müssen, was Nef bekanntlich dreißig Jahre später experimentell bewies. Auch andere Ansichten in der organischen Chemie, die sich neuerdings mehr und mehr Bahn brechen, scheinen mir in Blomstrands Entwickelungen, wenn auch in anderer Form, enthalten zu sein. Doch kann hier auf das klassische Werk des schwedischen Forschers nur verwiesen werden.

Auch bei vereinzelten anderen Chemikern blieb die Ansicht bestehen, daß die spezifische Verwandtschaft der Elemente zueinander am besten durch den elektrischen Gegensatz gedeutet würde, aber sie drangen in der organischen Chemie nicht durch, und ein so originelles Werk wie van 't Hoffs „Ansichten über organische Chemie" blieb lange Zeit ohne Einfluß auf die theoretische Entwickelung der organischen Chemie.

Dennoch machte sich auch in dieser Disziplin die spezifische Verwandtschaft einzelner Atome zueinander oft genug geltend. Warum tritt ein Metallatom viel leichter an Sauerstoff als an Kohlenstoff? Warum — um von vielen Beispielen nur eines herauszugreifen — begibt sich bei Kondensationen von Aldehyden und Ketonen mit Blausäure der Wasserstoff in der Regel an Sauerstoff, die Cyangruppe an Kohlenstoff und nicht umgekehrt? Weil Metalle und Wasserstoff mehr Verwandtschaft zu Sauerstoff als zu Kohlenstoff haben, so lautet die Antwort, die aber auf Grund rein anziehender Atomkräfte der Kausalität entbehrt. Darum zieht man neuerdings in solchen Fällen die qualitativen elektrischen Beziehungen der Elemente zueinander wieder mehr heran, und W. Hinrichsens (S. 48) diesbezügliche Ausführungen haben wir bereits kurz mitgeteilt.

Die Verhältnisse liegen aber hier nicht immer ganz einfach, und um Mißverständnissen vorzubeugen, möge zunächst der Unterschied und Zusammenhang klargelegt werden, der zwischen der sogenannten „negativen Natur" von Atomgruppen und dem elektrochemischen Charakter der Elemente besteht.

V.

Über die sogenannte negative Natur der Atomgruppen.

Durch die Untersuchungen A. v. Baeyers und seiner Schüler waren der Gegensatz zwischen gesättigten und ungesättigten organischen Verbindungen, sowie jene merkwürdigen Abstufungen des ungesättigten Charakters bei Äthylen- und Benzolderivaten in den Vordergrund des Interesses getreten. Schon Baeyer hatte die Aufmerksamkeit auf die thermochemischen Verhältnisse in dieser Frage gelenkt und bald war festgestellt, daß der Einfluß des ungesättigten Zustandes auf physikalisch-chemischem Gebiete ein sehr allgemeiner ist. Beim Studium des Molekularvolums, der elektrischen Leitfähigkeit, besonders aber der Molekularrefraktion usw. zeigte sich dieser Einfluß stets in gleichem Sinne und durchaus gesetzmäßig. Nun zeigte F. Henrich[1]), daß auch alle jene merkwürdigen Reaktionen, die man auf die sogenannte „negative Natur" gewisser Radikale zurückführte, ganz allgemein in dem ungesättigten Charakter jener Atomgruppen ihre Ursache haben.

Nachdem Victor Meyer die Nitroparaffine entdeckt hatte[2]), fand er, daß sie mit Alkalien Salze zu bilden vermögen, eine Tatsache, die sich damals theoretisch nicht voraussehen ließ. Die Versuche ergaben bis zum Nitrobutan die folgende Gesetzmäßigkeit: Wird an einem mit mehreren Wasserstoffatomen beladenen Kohlenstoffatom ein Wasserstoff durch eine Nitrogruppe ersetzt, so erhält ein anderes Wasserstoffatom am gleichen Kohlenstoff sauren Charakter, d. h. es ist durch Metalle ersetzbar[3]).

Einige Jahre später fand man beim Acetessigester, Malonsäureester[4]), dann beim o-Nitrocinnamylketon und Benzoylaceton[5]) ein analoges Verhalten und man führte es auf die Beeinflussung der zwei Wasserstoffatome der betreffenden Methylengruppe durch die Gruppen $CH_3CO\cdot$, $\cdot COOC_2H_5$, $C_6H_6CO\cdot$ usw. zurück. Bei der Umsetzung dieser Alkalisalze mit Halogen-

[1]) Ber. **32**, 668 (1889). — [2]) Ber. **5**, 404 (1872) usw., sowie Lieb. Ann. **171**, 1 (1874); **175**, 88 (1875); **180**, 111 (1876). — [3]) Heute nimmt man an, daß das Metall nicht an C, sondern an O sitzt. — [4]) Lieb. Ann. **186**, 182 (1877). — [5]) Emil Fischer mit Kuzel und Bülow, Ber. **16**, 33, 2239 (1883); **18**, 2132 (1885).

derivaten entstanden neue Verbindungen, und als man gefunden hatte, daß jene „sauren“ Wasserstoffatome auch mit salpetriger Säure, Diazobenzolsalz, Halogenen, Aldehyden usw. reagieren, da formulierte man auf Grund der Erfahrung folgende Gesetzmäßigkeit: Wird in einem mit Wasserstoff beladenen Kohlenstoffatom eines oder zwei seiner Wasserstoffatome durch Gruppen wie $\cdot NO_2$, $\cdot COCH_3$, $\cdot COC_6H_5$; $\cdot COOC_2H_5$ ersetzt, so erhalten die am Kohlenstoff verbleibenden Wasserstoffatome sauren Charakter und erhöhte Reaktionsfähigkeit [1]).

Dann lernte man durch die Untersuchungen von Haller, Held, Henry u. a. die CN-Gruppe als ein Radikal kennen, das die Wasserstoffatome benachbarter Kohlenstoffatome in ähnlicher Weise „auflockert“ wie NO_2 usw. Eine systematische Erweiterung erfuhr dies Problem aber erst im Jahre 1887, als Victor Meyer seine wichtigen Arbeiten über die „negative Natur“ organischer Radikale zu veröffentlichen begann [2]). Ein negatives war nach ihm ein säurebildendes Radikal [3]) bzw. eines, das die Basizität von Aminen abzuschwächen imstande ist. Den bisher bekannten und obengenannten fügte er die Phenyl- und Thienylgruppe als weitere negative Radikale zu. Zugleich stellte er fest, daß die bekannten negativen Radikale graduelle Unterschiede in der Beeinflussung der Wasserstoffatome von Methylen- und Methingruppen zeigten. Die Cyangruppe z. B. war entschieden negativer als $\cdot COOC_2H_5$. Später hat Claisen gezeigt, daß $\cdot COCH_3$ und $\cdot COC_6H_5$ den Wasserstoff benachbarter Methylengruppen stärker beeinflussen als $\cdot COOC_2H_5$.

Seit 1889 hatten A. v. Baeyer [4]), W. Markwald [5]) und L. Claisen [6]) gelegentlich darauf hingewiesen, daß auch die Vinylengruppe [7]) $-CH=CH-$ negative Natur zeigen könne. F. Henrich

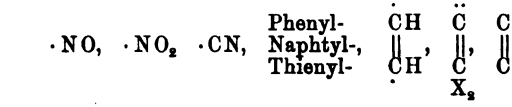
---

[1]) Conrad, Lieb. Ann. **204**, 198 (1880) u. a. — [2]) Ber. **20**, 534, 2944; **21**, 1295, 1306, 1316, 1331, 1344 usw. — [3]) Die ausführliche Geschichte der Frage findet sich in meiner Habilitationsschrift. Erlangen 1900, Junge u. Sohn. — [4]) Lieb. Ann. **251**, 267 (1889). — [5]) Ebend. **279**, 9 (1894) und Ber. **28**, 1501 (1895). — [6]) Lieb. Ann. **297**, 14 bis 16 (1897). — [7]) Vgl. O. Hinsberg, Journ. f. prakt. Chem. **84**, 180 (1911): **85**, 337 (1912). Auf einen neueren Vorschlag von P. Jacobson, B. Prager und O. Hinsberg hin bezeichnet man neuerdings:

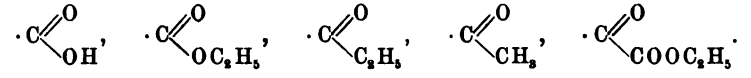
$CH_2=CH-$	als Vinyl	entsprechend	$CH_3\cdot CH_2-$ Äthyl
$-CH=CH-$	als Vinylen	„	$-CH_2-CH_2-$ Äthylen
$CH_2=C<$	als Vinyliden	„	$CH_3-CH=$ Äthyliden.

betonte und bewies dann[1]), daß die negative Natur eine ganz allgemeine Eigenschaft der Vinylengruppe ist und das wurde bestätigt durch die Untersuchungen J. Thieles[2]) beim Phenylessigester und diejenigen von W. Wislicenus[3]) beim Inden und Fluoren.

So hatte man im Laufe der Zeit eine beträchtliche Anzahl von Atomgruppen kennen gelernt, die in Kohlenwasserstoffreste, Ammoniak und Wasser an Stelle eines Wasserstoffatoms eingeführt, den an C, N und O übrig bleibenden Wasserstoffatomen erhöhte Reaktionsfähigkeit verleihen. Es waren dies die Gruppen:



ferner:



Bei dieser Zusammenstellung wies 1899 F. Henrich darauf hin[3]), daß bei allen diesen sogenannten „negativen Gruppen die mehrwertigen Atome gleicher oder verschiedener Art in mehrfacher Bindung aneinander gekettet sind. „Je mehr Valenzen die Atome untereinander sättigen, desto stärker negativ ist die entstehende Atomgruppe (Beispiel: $\cdot NO_2$, CN). Die mehrfache Bindung der Atome kann aber als ein Ausdruck für einen relativ höheren Gehalt an Energie angesehen werden (vgl. Verbrennungs- bzw. Bildungswärme, Molekularrefraktion usw.).“

„Es scheint somit für ein negatives Radikal charakteristisch — ja für sein Zustandekommen bestimmend — zu sein, daß in ihm homogene oder heterogene Atome in engerer Gruppierung, d. i. doppelt oder dreifach untereinander gebunden, vorkommen[4]).“

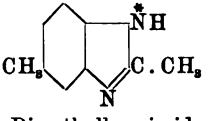
War diese Ansicht richtig, so mußten alle Atomgruppen, in denen die Atome durch mehrfache Bindung vereinigt sind, negative

---

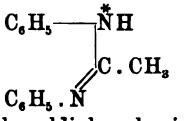
[1]) Ber. **31**, 2103 (1898); **32**, 670 (1899); **33**, 668, 851 (1900) und Wiener Monatshefte **20**, 539 (1899). — [2]) Lieb. Ann. **306**, 114 (1899); Ber. **33**, 666, 851, 3359 (1900); **34**, 68 (1901). — [3]) Ber. **33**, 771 (1900). — [4]) Ber. **32**, 673 (1899). Daselbst und in der bereits erwähnten Habilitationsschrift ist auch die ausführliche Geschichte der Frage erörtert.

Natur zeigen. Diese Voraussicht hat sich in der Folge vollkommen bestätigt.

Schon l. c. machte Henrich darauf aufmerksam, daß die Carbimgruppe ·CH=N· entschieden negativen Charakter besitzt, „denn sie bewirkt es, daß in den von Bamberger, Berlé und Lorenzen untersuchten Verbindungen:

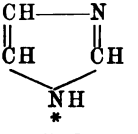


α-m-Dimethylbenzimidazol

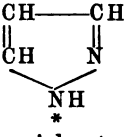


Äthenyldiphenylamin

und ihren Derivaten, der Wasserstoff der Imidogruppe durch Metalle ersetzbar wird". Dabei scheint es gleichgültig zu sein, ob die Imidogruppe mit dem N oder dem C der Gruppe: C=N· zusammenhängt, denn sowohl in

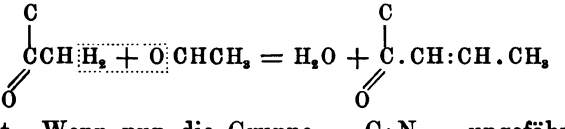


als auch in



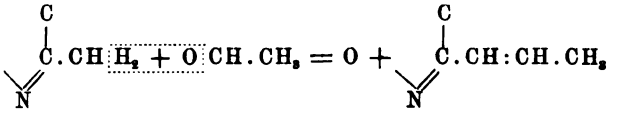
ist der Wasserstoff der mit dem Stern bezeichneten Imidogruppe durch Metalle ersetzbar.

Nun fanden aber Bamberger und Berlé weiter[1]), daß sich das oben erwähnte α-m-Dimethylbenzimidazol mit Aldehyden kondensieren lasse und stellten fest, daß nur diejenige Methylgruppe diese Kondensation einzugehen vermöge, welche mit der Carbimgruppe verbunden ist; die am Benzolkern haftende Methylgruppe konnte nicht zu dieser Reaktion gebracht werden. Was liegt näher, als an eine Beeinflussung der Methylgruppe durch die negative Azomethingruppe zu denken? Bekanntlich kondensieren sich Körper, welche die Atomgruppierung $-CO.CH_3$ enthalten, leicht mit Aldehyden usw., so daß die Reaktion:

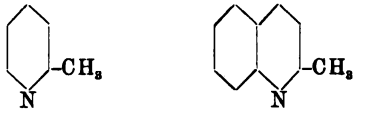


stattfindet. Wenn nun die Gruppe $= C:N$ — ungefähr so stark negativ wäre, wie die Carbonylgruppe, so müßte sie die Methylgruppe zu der analogen Reaktion:

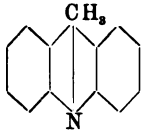
[1]) Lieb. Ann. **273**, 277 (1893).



befähigen. — Schon lange wissen wir, daß die Methylgruppen im α-Methylpyridin, α-Methylchinolin usw.



genau dieselbe Reaktionsfähigkeit Aldehyden gegenüber zeigen, und man könnte versucht sein, darin einen neuen Beweis für das Vorhandensein einer doppelten Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff im Molekül dieser Körper zu erblicken. Aber warum besitzen auch Methylgruppen in γ-Stellung zum Stickstoff dieselbe Reaktionsfähigkeit, dagegen nicht diejenigen, welche sich in β-Stellung befinden? Beim m-s-Methylakridin:

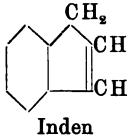


ist das Kohlenstoffatom, welches die Methylgruppe trägt, zwar an kein anderes Atom doppelt gebunden, aber es steht doch in einer gewissen engeren Beziehung zum Stickstoff. Zum Teil aus diesem Grunde, vorzugsweise aber, weil im ganzen Molekül die Atome sehr eng gruppiert sind, mag hier eine ähnliche reaktionsfähige Gruppe entstanden sein, wie bei wirklichen doppelten oder dreifachen Bindungen [1]).

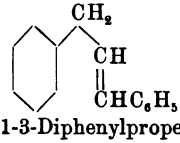
---

[1]) Henrich, Habilitationsschrift, S. 47 bis 49 (1900).

Anmerkung: Nach diesen Auseinandersetzungen ist die folgende kürzlich aufgefundene Tatsache ohne weiteres verständlich: Das Inden besitzt, wie oben mitgeteilt, eine reaktionsfähige Methylengruppe. Im 1-3-Diphenylpropen aber, das mit dem Inden eine gewisse Anlogie in der Konstitution zeigt:



Inden



1-3-Diphenylpropen

besitzt die Methylengruppe diese Reaktionsfähigkeit nicht mehr. Im 1-3-Diphenylpropen ist eben eine so enge Gruppierung der Atome wie im Inden noch nicht vorhanden. (Vgl. Ber. **39**, 3046).

Bei seinen Studien über die Kondensation von Aldehyden mit der Hippursäure kam E. Erlenmeyer jun.[1]) zu ähnlichen Ansichten über die Gruppierung ·CH=N·, und vier Jahre später[2]) brachte er weitere Belege für die negative Natur der Carbimgruppe, durch die er das starke Kondensationsvermögen der Hippursäure usw. erklärte.

Schon 1894 wies Bamberger[3]) auf den entschieden negativen Charakter der Azogruppe $\cdot\overset{III}{N}{=}\overset{III}{N}\cdot$ hin. Im Diazoamidobenzol besitzt die Imidogruppe bereits schwach saure Eigenschaften, das Dinitrodiazoamidobenzol $NO_2.C_6H_4.N = N.NH.C_6H_4.NO_2$ aber löst sich sogar in verdünnten Alkalien unter Salzbildung auf. Die schönen Untersuchungen von O. Dimroth haben dann gezeigt, daß auch die Diazoaminoverbindungen der Fettreihe sauren Charakter besitzen (vgl. Ber. **39**, 3905 (1906).

Solange die Azogruppe einwertig auf die beeinflußte Atomgruppe reagiert, wirkt sie nur schwach negativ. In der Stickstoffwasserstoffsäure:

$$\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!NH$$ [4])

sind aber zwei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch die Azogruppe ersetzt — wodurch auch eine noch engere Atomgruppierung erfolgt — und der bekannte stark negative Charakter der Gruppe

$$\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!N-,$$

welche sogar als Ion besteht, ist eine Folge davon.

Bekanntlich hat Th. Curtius[5]) gezeigt, daß sich metallisches Natrium und Kalium im Diazoessigester unter Wasserstoffentwickelung auflösen und sagt l. c. darüber, daß es den Anschein habe, als ob das Wasserstoffatom der Methylengruppe durch Metalle vertretbar sei.

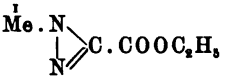
Neuerdings zeigte aber A. Hantzsch, daß den Salzen des Diazoessigesters die Formel:

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **62**, 145 (1900). — [2]) Lieb. Ann. **337**, 219 (1904). — [3]) Ber. **27**, 2511 (1894). — [4]) Neuerdings wurde für die Stickstoffwasserstoffsäure die Formel:

$$HN{=}N{=}N$$

aufgestellt. Siehe J. Thiele, Ber. **44**, 2522, 3336 (1911). — [5]) Ber. **17**, 956 (1884); Journ. f. prakt. Chem. **38**, 410 [2] (1888).



zukommt [1]). Auch hier wirken zur Ersetzbarkeit des Imidwasserstoffs die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff, sowie die noch engere Gruppierung durch Bildung eines Dreiringes zusammen.

Schon Haller hat die SO_2-Gruppe zu den negativen Radikalen gerechnet, als aber Victor Meyer fand, daß das Phenylbenzylsulfon:

$$C_6H_5 . SO_2 . CH_2C_6H_5$$

sich nicht ähnlich wie Desoxybenzoin:

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . C_6H_5$$

verhält, sondern den typischen Reaktionen desselben unzugänglich ist, verschwand SO_2 eine Zeitlang aus der Reihe der negativ wirkenden Radikale. Später aber gelang es Michael [2]), die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe im Phenylsulfonsäureester

$$C_6H_5 . SO_2 . CH_2 . COOC_2H_5$$

nachzuweisen. Im gleichen Jahre zeigten Autenrieth und Wolff [3]) und ein Jahr später A. Kötz [4]) die Beweglichkeit der Wasserstoffatome in cyklischen Sulfinen mit der Atomgruppierung:

$$\cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot$$

In einer Dissertation, die unter dem Einfluß von A. Kötz in Göttingen entstanden ist, hat A. Harzer [5]) die Frage nach der Beeinflussung gewisser Wasserstoffatome durch SO_2 allgemein festgestellt und gezeigt, daß die Reaktivität des Sulfuryls sehr gering, kleiner als die aller anderen negativen Gruppen ist. Wäre es der elektronegative Charakter der Atome allein, der die reaktionserleichternde Wirkung eines Radikals bedingt, so müßte SO_2 eines der am stärksten wirkenden Radikale sein. Betrachtet man die Radikale aber nach der Energiemenge, die sie repräsentieren, so bietet sich ein anderes Bild. In den Wärmetönungen hat man bekanntlich ein Maß für die Energiemenge einer Ver-

[1]) Ber. **34**, 2508 (1901). Über die Gründe, warum das Me an N und nicht an C tritt, s. ebend. und später. Vgl. ferner die neueste Formel: Ber. **45**, 1657 (1912). — [2]) Journ. f. prakt. Chem. **60**, 96 (1899). — [3]) Ber. **32**, 1381 (1899). — [4]) Ber. **33**, 1120 (1900); s. ganz neuerdings A. Kötz, „Betrachtungen über die Reaktivität schwefelhaltiger Atomgruppierungen". Nernst-Festschrift, bei W. Knapp in Halle, S. 227 ff. — [5]) „Über die Reaktivität des Sulfuryls, ein Beitrag zur Kenntnis der sogenannten negativen Radikale". A. Lax in Hildesheim 1904.

bindung und deshalb stellte Harzer[1]) die Werte der Bildungswärmen der Gase SO_2, NO_2, CO, NO, $(CN)_2$ in folgender Tabelle zusammen:

Verbindung	Wärmetönung
Cyan $(CN)_2$	−37,3
Stickstoffoxyd NO	−21,6
Stickstoffdioxyd NO_2	− 7,8
Kohlenoxyd CO	+26,0
Schwefeldioxyd SO_2	+69,2

Man ersieht daraus, daß bei der Bildung des Cyans am meisten, bei der der schwefligen Säure am wenigsten Energie in das Molekül eingeht, und dadurch ist von neuem bestätigt, daß Radikale von bedeutendem Energiewert starke, solche von geringem Energieinhalt eine schwache reaktionserleichternde Wirkung auf Wasserstoffatome, die an C, N, O, S usw. haften, ausüben. Es dürfte danach am besten sein, die Stärke der Wirkung ungesättigter Radikale nach ihrem Energiegehalt zu klassifizieren, doch stehen quantitative Bestimmungen hierüber noch aus. Andere Klassifizierungen schlugen Haller (l. c.), F. Sachs[2]) u. a. vor.

Eine weitere Verallgemeinerung erfuhr die Frage nach der reaktionserleichternden Wirkung ungesättigter Gruppen durch die Arbeiten D. Vorländers[3]). Dieser Forscher weist noch einmal ausdrücklich darauf hin, daß die Ersetzbarkeit von Wasserstoff in z. B. $\cdot C\lessdot^{O}_{OH}$ nicht von ·OH oder von C=O allein abhängt, sondern daß eine bestimmte Kombination beider Gruppen den sauren Charakter bedingt. Bezeichnet man mit E ein Nichtmetall, so wird diese Kombination für organische und die meisten unorganischen Säuren dargestellt durch die Gruppierungen:

$$\underset{1}{H}\,\underset{2}{E}\cdot\underset{3}{E}:\underset{4}{E}$$

oder auch HE·E≡E und HE=E=E. Die ungesättigten Elemente 3 und 4 nennt Vorländer „reaktive Gruppe"; eine solche ist sowohl chemisch wie physikalisch reaktiv.

[1]) „Über die Reaktivität des Sulfuryls, ein Beitrag zur Kenntnis der sogenannten negativen Radikale", S. 24. A. Lax in Hildesheim 1904. — [2]) Ber. **33**, 961 (1900). — [3]) Abhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Halle **21**, 235 (1899); s. ferner Ber. **34**, 1632, 1637 (1901); Lieb. Ann. **320**, 65, 99 (1901).

Die Beweglichkeit des Wasserstoffs in obigen Atomgruppierungen hängt nun ab: 1. Vom Nichtmetall 2, mit dem der Wasserstoff direkt verbunden ist und 2. von den Nichtmetallen 3 und 4 und deren ungesättigtem Zustand. Um den Wasserstoff in den obigen Kombinationen beweglicher zu machen als in den Typen HCl, H_2O, H_2S, H_3N und H_4C, muß die mehrfache Bindung in der Stellung 3, d. h. zwischen den Elementen 3 und 4 sich befinden. Denn in den Kombinationen

$$\overset{1}{H}\ \overset{2}{E}\!=\!\overset{3}{E} \qquad \text{und} \qquad \overset{1}{H}\ \overset{2}{E}\cdot\overset{3}{E}\cdot\overset{4}{E}\!=\!\overset{5}{E}$$

verursacht die reaktive Gruppe keine Beweglichkeit des Wasserstoffs, wie uns das Verhalten der Aldehyde, des Chloralhydrats usw. zeigt, während der saure Charakter anderer Verbindungen, wie Chlorsäure $HOCl{=}O$, Hydroxamsäuren $HON{=}C{-}OH$ für die angenommene Konstitution spricht. Nun sehen wir auch ein, warum im Guanidin der Wasserstoff der Amidgruppe und nicht der der Imidgruppe ersetzbar ist.

Auf diesen Voraussetzungen fußend, erklärt Vorländer dann die Tatsache, warum stickstoffhaltige Basen in alkalischer Lösung leicht, in saurer schwer oxydierbar sind. Nach seiner Ansicht sind die freien Basen eben auch ungesättigte Verbindungen und darum wie Körper mit ungesättigten Atomgruppen gegen Oxydationsmittel unbeständig. Indem sie Salze bilden, gehen sie in den gesättigten Zustand über und werden nun schwer oder nicht von Oxydationsmitteln angegriffen. Der dreiwertige Stickstoff rückt so in eine Linie mit den Gruppen C=C, C=O usw. und Reaktionen wie

$$R_3\ddot{N} + HBr \longleftrightarrow \overset{HBr}{R_3N}$$

$$\begin{matrix} R_2C \\ \| \\ R_2C \end{matrix} + HBr \longleftrightarrow \begin{matrix} R_2CBr \\ | \\ R_2CH \end{matrix}$$

ferner

$$H_3\ddot{N} + H_2O \longleftrightarrow NH_4OH$$

$$CCl_3.\overset{O}{\overset{\|}{C}}H + H_2O \longleftrightarrow CCl_3.CH(OH)_2$$

usw. sind nach diesem Forscher wesensverwandt. Je nach dem stärkeren oder schwächeren basischen Charakter stickstoffhaltiger Verbindungen wirkt somit Stickstoff als mehr oder weniger

reaktives Element. Und wie in Radikalen mit ungesättigten reaktiven Gruppen eine ganz bestimmte Atomkombination, z. B. $\overset{1}{H}E\cdot\overset{2}{E}:\overset{3}{E}$, den Wasserstoff beweglich macht, so auch in analogen Gruppierungen, die an Stelle der Elemente 3 und 4 ein ungesättigtes Stickstoffatom haben: $\overset{1}{H}\cdot\overset{2}{E}\cdot\overset{3}{N}:$.

Nun wird uns manche Erscheinung bei der Oxydation von Aminen verständlich: Ammoniak $H_3\ddot{N}$, Azobenzol $C_6H_5.N{=}N.C_6H_5$ und ähnliche stickstoffhaltige Verbindungen sind gegen Oxydationsmittel sehr beständig, während u. a. Alphylamine $H_3C\ddot{N}H_2$ Hydroxylamin $HO\ddot{N}H_2$, Hydrazine leicht von Sauerstoff angegriffen werden. Die zuerst genannten Verbindungen enthalten eben den reaktiven Stickstoff nicht in der richtigen Atomkombination zum Wasserstoff, während die zuletzt genannten Körper sich dem Typus $HE\cdot E:$ einreihen. Dann müßten von den zwei Äthylhydroxylaminen: $C_2H_5O\ddot{N}H_2$ (α-) und $HO\ddot{N}HC_2H_3$ (β-) das erstere gegen Oxydationsmittel sehr beständig, das letztere (β-) dagegen sehr empfindlich sein, und in der Tat zeigte Gürke bereits 1880 [1]), daß α-Äthylhydroxylamin selbst von kochender alkalischer Kupferlösung nicht angegriffen wird, während sein Isomeres in normaler Weise Fehlingsche Lösung reduziert.

Anilin $H_2N(\overset{Bz}{C{=}C})$ ist leicht oxydierbar, aber auch Dimethylanilin $\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!>\!\ddot{N}\!-\!C_6H_5$ enthält Wasserstoff dem ungesättigten Atom gegenüber in reaktiver Stellung, und da es sich zu Dimethylanilinoxyd:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!\overset{O}{N}C_6H_5$$

oxydieren läßt, genügt es der gestellten Forderung.

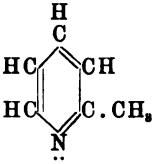
Analogie in der Reaktionsfähigkeit zeigen weiter $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!N.C_6H_5$ und $CH_3.\overset{O}{\overset{\|}{C}}.C_6H_5$, sowie $C_6H_5.\ddot{N}H.CH_2.COOH$ und $C_6H_5.CO.CH_2.COOH$.

Salpetrige Säure $HO\ddot{N}O$ wird als ungesättigte Verbindung sehr leicht von Permanganat zu Salpetersäure oxydiert. Salpetrigsaures Alkali $NaO\ddot{N}O$, Äthylnitrit $C_2H_5O\ddot{N}O$ usw. widerstehen

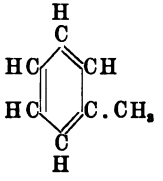
[1]) Lieb. Ann. **205**, 277 (1880).

aber der Oxydation zu Nitrat, weil sie im Gegensatz zur freien Säure keinen Wasserstoff in der erforderlichen Stellung enthalten.

Die Tatsache, daß die Methylgruppe in α-Picolin:



wesentlich reaktionsfähiger ist als im Toluol:



erklärt Vorländer dadurch, daß das Stickstoffatom in α-Picolin ungesättigt ist, während im Toluol das entsprechende Kohlenstoffatom bereits mit seiner Maximalvalenz wirkt.

Zu den ungesättigten Atomgruppen kommen dann noch die ungesättigten Elemente N, O usw., und damit war ein Kontakt mit der unorganischen Chemie erreicht. Vorländer vertritt die Ansicht, daß die Beziehungen zwischen gesättigten und ungesättigten Verbindungen für anorganische wie für organische Körper, für die Verbindungen der positiven Metalle wie für die negativen Nichtmetalle gelten.

Erwähnt sei noch, daß Vorländer auf Grund interessanter experimenteller Untersuchungen feststellte, daß die Vorzeichen Plus oder Minus bei ein und demselben Radikal je nach dem individuellen Charakter der in Frage kommenden Verbindungen wechseln können. Ja, er führte Beispiele an, wo sogenannte negative Radikale die basischen Eigenschaften einer Verbindung nicht nur nicht vermindern, sondern sie verstärken. Nach ihm haben die Radikale „eine Doppelnatur, die einerseits der negativen und positiven Natur der Elemente, andererseits dem gesättigten und ungesättigten Zustande entspricht[1])".

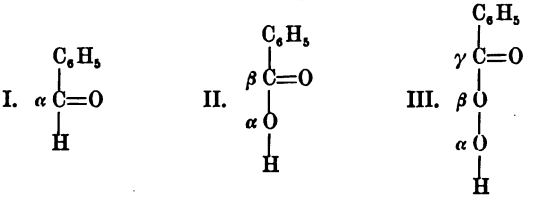
Es kann somit folgendes als festgestellt gelten: Wenn mehr oder weniger ungesättigte (energiereiche) Atome oder Atomgruppen sich

[1]) Vgl. weiter Vorländer, Ber. **37**, 1646, 1651 (1904); Lieb. Ann. **341**, 1 ff. (1905); **345**, 155, 251 (1906).

in Nachbarschaft zu CH, NH, OH usw. befinden, so wird der Wasserstoff an den letzteren Atomen leichter ersetzbar, reaktionsfähiger.

Ganz neuerdings hat dann noch O. Hinsberg[1]) die Ansichten von Henrich und Vorländer erweitert.

Betrachtet man die Verbindungen:



so ist unter ihnen nur II eine ausgesprochene Säure. Ihr Wasserstoffatom ist elektrolytisch dissoziierbar, d. i. ionisierbar, aber nur in diesem Sinne reaktionsfähig. III ist eine sehr schwache Säure, deren Salze schon durch Kohlensäure zerlegt werden. In I dagegen ist das Wasserstoffatom zwar nicht ionisierbar, nicht durch Metalle ersetzbar, aber sonst doch recht reaktionsfähig. Es wird leicht gegen Cl, $O-OCOCH_3$ u. a. ausgetauscht, reagiert unschwer unter dem Einfluß von Cyankalium usw. Diese Reaktionsfähigkeit wird offenbar auch durch die C=O-Gruppe bewirkt. Die Carbonylgruppe vermag also in zweierlei Weise Wasserstoffatome im Molekül reaktionsfähig zu machen. Einesteils, in α-Stellung stehend, in besagter Weise reaktivierend, andererseits in β-Stellung stehend, azidifizierend (ionisierend). Wie die Carbonylguppe verhalten sich andere ungesättigte Gruppen. Wenn sie in α- oder β-Stellung zu Wasserstoffatomen stehen, machen sie diese reaktionsfähig. Aber diese Reaktionsfähigkeit ist nicht die gleiche und ist mindestens graduell verschieden. Bei der α-Stellung ist das Wasserstoffatom nicht sauer, sondern leichter gegen andere Atome und Gruppen austauschbar bzw. leichter an andere Gruppen addierbar. Bei β-Stellung zeigt es diese Reaktionen nicht, sondern hat typisch sauren Charakter. Im ersten Falle ist es nicht ionisierbar, im zweiten ist es ionisierbar, bzw. zeigt es Neigung in den ionisierten Zustand überzugehen.

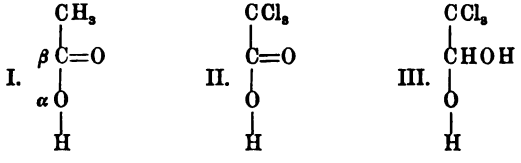
Nun gibt es aber Atome, die auch in α-Stellung zu einem Wasserstoffatom stehend, dieses ionisieren, z. B. Cl und S in HCl

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **84**, 169 ff. (1911). Eine neueste Abhandlung im Journ. f. prakt. Chem. 85, 337 (1912) konnte nicht mehr berücksichtigt werden.

und HSH, ersteres stark, letzteres schwach. Solche Atome, die in α-Stellung zum Wasserstoff oder einem Metall diesen zu jonisieren vermögen, bezeichnet Hinsberg als Ionogene 1. Ordnung. Ungesättigte Atomgruppen aber, die in β-Stellung zum Wasserstoff auf diesen die gleiche Wirkung ausüben, nennt er ionogene Gruppen 2. Ordnung.

Betrachtet man nun die Verbindungen:



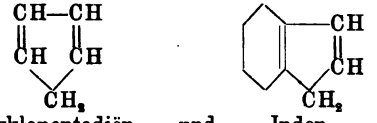
so ist in I das eine Wasserstoffatom (schwach) ionisiert durch die Atomgruppe C=O in β-Stellung. In II ist das gleiche Wasserstoffatom aber viel stärker ionisiert und das kann nur durch die Chloratome im Molekül kommen. Daß die Chloratome das nicht allein bewirken, beweist das Chloralhydrat III, das neutral ist. Damit das Wasserstoffatom in II ionisiert werde, ist also primär die C=O-Gruppe in β-Stellung nötig. Wenn sie (und ähnliche ungesättigte Gruppen) vorhanden sind, so vermögen sekundär die Chloratome die Ionisierung zu verstärken. Hinsberg formuliert deshalb den Satz: Ionogene 1. Ordnung wirken auf ein Wasserstoffatom des Moleküls nur dann acidifizierend ein, wenn dieses gleichzeitig unter dem Einfluß eines Ionogens 2. Ordnung steht.

Wie es nun Atome und Atomgruppen gibt, die den sauren (negativen) Charakter einer Verbindung verstärken, so gibt es auch solche, die ihn herabsetzen oder auch in das Gegenteil, den basischen (positiven) Charakter verwandeln.

Das Schwefelatom hat ursprünglich nur negative ionogene Valenzen, denn seine Wasserstoffverbindung ist eine schwache Säure. Ist es aber mit drei Methylgruppen verbunden, so entsteht das Trimethylsulfoniumradikal $(CH_3)_3S\sim$, das an S eine stark positive ionogene Valenz (~) enthält. Durch die drei Methylgruppen ist also eine Umwandlung, eine Kommutierung des sauren Charakters in einen basischen Charakter verursacht worden. Daher nennt Hinsberg: Kommutierende Atome oder Atomgruppen solche, die auf eine im Molekül befindliche ionogene Valenz verstärkend oder abschwächend ein-

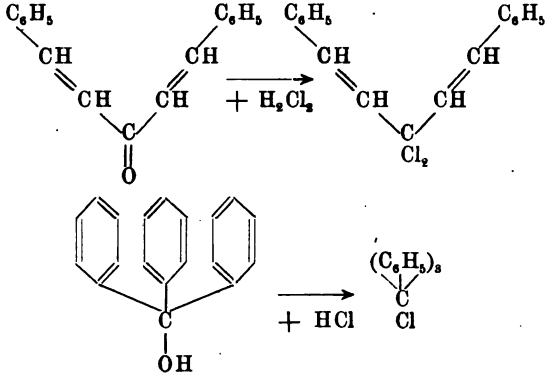
wirken, ohne imstande zu sein, ionogene Valenzen selbst zu erzeugen.

Merkwürdig ist das Verhalten der Vinylengruppe –CH=CH–. Im



Cyklopentadiën und Inden

wirkt sie offenbar als negatives Ionogen 2. Ordnung, denn die Methylenwasserstoffatome dieser Verbindungen sind stark reaktionsfähig. Sie kann aber auch entgegengesetzt wirksam sein. Betrachten wir die Kohlenstoffbasen, d. h. die Verbindungen, in denen OH bzw. O durch Säuren unter Bildung von Verbindungen, die sich wie Salze verhalten, ersetzt werden:



so sehen wir, daß sie die Hydroxylgruppe, den Sauerstoff bzw. in den Salzen das Anion (Cl) in β-Stellung zu einer oder mehreren Vinylengruppen enthalten. Man kann daraus schließen, daß die Vinylengruppe –CH=CH– in β-Stellung Anionen wie Cl, OSO_3H, ONO_2 usw. auch als positives Ionogen 2. Ordnung fungieren kann.

Es hat somit den Anschein, als ob die Vinylengruppe eine doppelte Funktion hat. Sie vermag Wasserstoffatome, die zu ihr in β-Stellung stehen, zu Kationen, Säurereste in gleicher Stellung zu Anionen zu machen. Nach den oben besprochenen Befunden Vorländers hat diese Annahme nichts ungewöhnliches mehr[1]).

[1]) Siehe ganz neuerdings A. Kötz, „Betrachtungen über die Reaktivität schwefelhaltiger Atomgruppierungen". Nernst-Festschrift, bei W. Knapp in Halle, S. 227 ff.

Außer diesen werden noch eine ganze Anzahl von chemischen Reaktionen durch sogenannte negative Atomgruppen beeinflußt und stehen dabei in einem gewissen Gegensatz zu sogenannten positiven Gruppen. Teils sind die Ursachen dieser Wirkung stereochemischer Art, indem die betreffenden Radikale durch ihre Raumerfüllung Reaktionen behindern, teils ist die chemische Natur der Substituenten von Einfluß. Dieser Einfluß kann nun bei den chemischen Reaktionen teils hinderlich, teils förderlich sein.

Aus den vielen seien nur einige Beispiele ausgewählt[1]): Tetraphenyläthylen $(C_6H_5)_2C{=}C(C_6H_5)_2$ addiert trotz der Doppelbindung kein Brom[2]), ebenso α-Dinitrodiphenyläthylen:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ NO_2 \end{matrix}\!\!>C{=}C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ NO_2 \end{matrix}\ ^3).$$

Um festzustellen, ob dies allein von der negativen Natur der Phenylgruppe abhängt, oder ob auch die Raumerfüllung in Betracht kommt, untersuchte H. Biltz analoge Körper, die statt der Phenylgruppen Halogene enthalten. Er fand dabei, daß diejenigen, welche mit Halogenen stark beladen sind, zwar weiteres Halogen an die doppelte Bindung addieren, aber wesentlich schwerer als sonst.

Emil Fischer und G. Giebe fanden 1898[3]), daß Acetale sich leicht nach dem E. Fischerschen Esterifizierungsverfahren[4]) darstellen lassen, indem sie Aldehyde mit 1 proz. alkoholischer Salzsäure behandelten, z. B.:

$$C_6H_5.CHO + 2\,HOC_2H_5 = H_2O + C_6H_5.CH(OC_2H_5)_2.$$

Als sie diese Reaktion bei substituierten aromatischen Aldehyden studierten, fanden Emil Fischer und Giebe[5]), daß o-Nitrobenzaldehyd leichter in ein Acetal verwandelt wird als Benzaldehyd, und ebenso verhalten sich die folgenden substituierten Aldehyde:

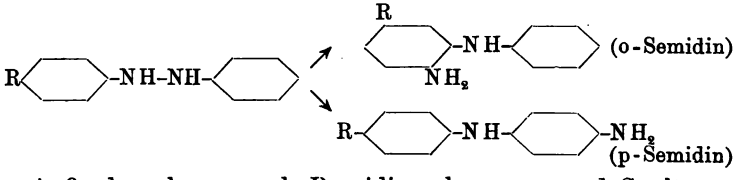
[1]) Eine Zusammenstellung hierüber hat J. Schmidt für eine bestimmte Gruppe dieser Reaktionen gegeben in Ahrens' Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge 7, Heft 9 u. 10 (1902); s. ferner im Kapitel Tautomerie und Desmotropie, S. 111. — [2]) H. Biltz, Lieb. Ann. **296**, 231, 263 (1897). — [3]) J. Schmidt, Ber. **34**, 619 (1901). — [4]) Ber. **30**, 3053 (1897). — [5]) Ber. **31**, 545 (1898).

In Analogie mit dem V. Meyerschen Esterifizierungsgesetz bei Säuren hätte man wenigstens bei dem zuletzt aufgeführten Aldehyd das Gegenteil erwarten müssen. „Die elektronegativen Substituenten üben also hier trotz der Orthostellung und trotz ihres hohen Molekulargewichtes eine beschleunigende Wirkung aus[1]." Trimethyl-2-4-6-Benzaldehyd wird allerdings etwas schwerer als Benzaldehyd acetalisiert, der Unterschied ist aber keineswegs bedeutend.

Den entgegengesetzten Einfluß zeigten negative Gruppen wieder bei der Acetylierung von Aminen[2]). Freilich liegen hier die Verhältnisse komplizierter und es zeigt sich ein Unterschied in der Wirkung von o- und p-Substitution.

Sehr eingehend und exakt hat P. Jacobson[3]) in Gemeinschaft mit seinen Schülern den Einfluß verschiedener Substituenten bei der Umlagerung von Hydrazinverbindungen festgestellt. Wenn in diesen Verbindungen bzw. den entsprechenden Azokörpern beide p-Stellungen zur Hydrazo- bzw. Azogruppe mit Wasserstoff besetzt sind, so werden sie vorzugsweise zu Diamidodiphenylderivaten (sogenannten Benzidinbasen) reduziert:

Wenn sich aber bei einem Benzolkern in p-Stellung zur Hydrazogruppe ein Substituent R befindet, so verläuft die Umlagerung in der Hauptsache anders. Die Atomverschiebung vollzieht sich dann gleichsam nur zur Hälfte und es werden Monoamidoderivate des Diphenylamins, sogenannte Semidine gebildet. Je nachdem die Amido- zur Imidogruppe in o- oder p-Stellung tritt, findet o- oder p-Semidinumlagerung statt:



Außerdem kann noch Benzidinumlagerung und Spaltung in zwei Monamine stattfinden, und oft laufen bei der Reduktion eines

---

[1]) H. Biltz, Lieb. Ann. **296**, 231, 263 (1897). — [2]) Ber. **27**, 93 (1894). — [3]) Ber. **25**, 992; **26**, 681, 688, 699; **27**, 2700; **28**, 2541; **29**, 2680; **31**, 890; **36**, 3841, 3857, 4069, 4093; Lieb. Ann. **287**, 97 (1895); **303**, 290 (1898).

Azokörpers mit Zinnchlorür und Salzsäure alle diese Prozesse nebeneinander her, z. B. beim Chlorazobenzol. Es zeigte sich nun, daß für die Mengen, in denen die einzelnen Umlagerungs- bzw. Spaltungsprodukte entstehen, nicht nur die Stellung der Substituenten R im Molekül von Einfluß sind, sondern auch ihre chemische Natur. Jacobson prüfte diesen Einfluß an neun Substituenten in Parastellung, nämlich an Cl, Br, J, OC_2H_5, $O.CO.CH_3$, $N(CH_3)_2$, $NH.CO.CH_3$, CH_3, COOH.

Von den Ergebnissen seien einige hervorgehoben[1]): „Besonders prägnant ist der starke Einfluß, welchen der Eintritt von Alkyl oder von Acyl in das zur Azogruppe p-ständige Hydroxyl oder Amid hervorruft.

Während das p-Äthoxyhydrazobenzol ausschließlich die Semidinumlagerung erleidet und sich als vollständig unfähig zur Diphenylumlagerung erweist, verhält sich das p-Acetoxyhydrazobenzol gerade entgegengesetzt. Es lieferte gar kein Semidin, sondern ausschließlich Diphenylbase.“ — „Ebenso üben Alkyle und Acyle einen einander entgegengesetzten Einfluß aus, wenn sie in das Amid des p-Amidoazobenzols eingefügt sind; aber hier liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt wie bei den Derivaten des p-Oxyazobenzols. Denn das Dimethylderivat des Amidohydrazobenzols lagert sich der weitaus überwiegenden Menge nach in eine Diphenylbase, das Acetylderivat im Gegensatz dazu in ein Semidin um.“ Die freien Amido- und Oxyhydrazoverbindungen erleiden keine Umlagerung, sondern Spaltung in zwei Amine. „Während sonach die Substituenten OC_2H_5, $OCOCH_3$, $N(CH_3)_2$, $NHCOCH_3$ eine ganz spezifische Wirkung auf den Umlagerungsprozeß ausüben, ist die Wirkung der Substituenten CH_3, Cl, Br, J weit weniger zugunsten einer bestimmten Richtung ausgeprägt.“ Ein in p-Stellung zur Azogruppe befindliches Methyl disponiert gleichzeitig zugunsten der Semidin- und der Diphenylumlagerung. „Für die halogenierten Hydrazobenzole aber ist mit voller Sicherheit nachgewiesen, daß sie annähernd gleiche Neigung zur Semidin- wie zur Diphenylumlagerung zeigen und daher in beiderlei Weise verändert werden.“

Bei diesen Umlagerungsprozessen wird häufig auch der Substituent R abgespalten. „Den vier Substituenten, welche bei der

[1]) Lieb. Ann. **303**, 296 (1898).

Umlagerung nicht abgespalten werden und demnach mit großer Festigkeit am Benzolkern haften, OC_2H_5, $N(CH_3)_2$, $NHCOCH_3$, CH_3, stehen vier andere gegenüber, die mit geringerer oder größerer Leichtigkeit während der Umlagerung dem Benzolkern entrissen werden und durch ihren Austritt eine zur Diphenylbindung verwendete Lücke schaffen: Cl, Br, $OCOCH_3$, COOH.

Höchst auffallend ist dabei die Leichtigkeit, mit der das Oxyacetyl abgespalten wird. Man könnte glauben, daß bei der Einwirkung der salzsauren Zinnchlorürlösung zuerst die Oxyacetylgruppe verseift wird und dann erst der Reduktionsprozeß in Gang kommt. Dann müßte der freie Oxyazokörper unter analogen Verhältnissen ebenfalls eine Benzidinbase geben. „Es ist aber durch besondere Versuche nachgewiesen worden, daß unter den gleichen Bedingungen, bei denen die Acetylverbindung beträchtliche Mengen Benzidin entstehen läßt, das freie Oxyazobenzol keine Spur von Benzidin liefert. Es ist mithin ein ganz spezifischer Einfluß des in das Hydroxyl eingefügten Acyls, der die Bindung des Hydroxylsauerstoffs an den Benzolkern so weit lockert, daß sie unter den äußerst milden Bedingungen des Versuches, der unterhalb 40° sich abspielt, gesprengt wird[1])."

Weiter sei einer Beobachtung F. Kehrmanns gedacht[2]), die sich auf den Übergang von Chinonen in Hydrochinone und den umgekehrten Vorgang bezieht. „Die Oxydationskraft der Chinone, d. h. ihre Neigung unter Wasserstoffaufnahme in Hydrochinon überzugehen, ist bekanntlich um so größer, je niedriger homolog und je negativer substituiert dieselben sind. Gerade umgekehrt wächst die Oxydierbarkeit der Hydrochinone sowohl mit der Molekulargröße, wie mit der Anhäufung relativ positiver Substituenten im Molekül derselben. Daher kommt es denn, daß sich Hydrothymochinon mit Benzochinon zu Thymochinon und Hydrobenzochinon umsetzt, sowie nach einer Beobachtung von C. Graebe Tetrachlorhydrochinon von Thymochinon zu Chloranil oxydiert wird, indem Trichlorhydrochinon entsteht.

Oxyhydrochinon und Aminohydrochinon oxydieren sich häufig schon durch den Luftsauerstoff mit solcher Energie, daß ihre Darstellung infolge davon Schwierigkeiten begegnet. Diese Hydrochinone werden jedoch häufig durch Acetylierung luftbeständig,

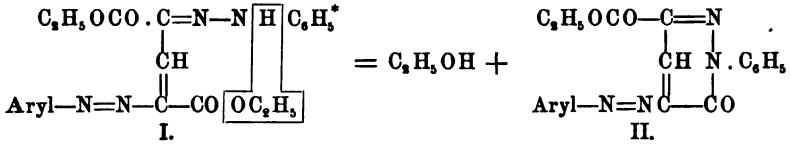
---

[1]) Lieb. Ann. **303**, 300 (1898). — [2]) Ber. **31**, 979 (1898).

weil der positive Charakter der Amino- und Hydroxylgruppen dadurch abgeschwächt wird. So liefert das äußerst oxydable 4-Amino-1-2-Hydronaphtochinon ein luftbeständiges Acetaminoprodukt.

Während Brenzcatechin luftbeständig ist, oxydiert sich Hydro-β-naphtochinon langsam und Hydrophenanthrenchinon rasch an der Luft zum entsprechenden Chinon.“

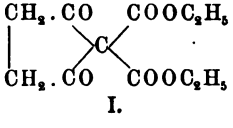
Bei seinen Studien über die Einwirkung von Diazobenzol auf Glutaconsäureester fand F. Henrich[1]), daß die so entstehenden Benzolazo-glutacononsäureester-hydrazone (I) mehr oder weniger leicht Alkohol nach folgender Gleichung abspalten:



I. II.

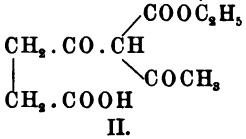
und in Pyridazonderivate (II) übergehen. Die relative Leichtigkeit dieser Alkoholabspaltung hängt nun einerseits von der Natur und andererseits von der Stellung von Substituenten in der Phenylgruppe ab. Negative Substituenten wie Cl, Br, NO_2 in m- und p-Stellung der mit * bezeichneten Phenylgruppe bewirken es, daß die Alkoholabspaltung nach obiger Gleichung wesentlich rascher erfolgt.

Durch Einwirkung von Natriummalonester auf das Chlorid der Bernsteinsäure erhielt J. Scheiber[2]) ein Cyklopentanderivat der Formel:



I.

Als er an Stelle von Na-Malonester Natracetessigester zur Einwirkung brachte, erhielt er aber eine Verbindung mit offener Kette, nämlich den Succinylacetessigester:

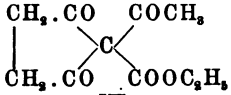


II.

---

[1]) Lieb. Ann. **376**, 131 (1910). — [2]) Ber. **44**, 2423 (1911).

Aus diesem Körper konnte in keiner Weise eine ringförmige Verbindung, etwa



III.

durch Abspaltung von Wasser erhalten werden. „Die ziemliche Beständigkeit des Komplexes I gegenüber der Nichtentstehung von III ist ein Beispiel für den lockernden Einfluß, den der Ersatz von weniger negativem Carbäthoxyl durch das negativere Acetyl ausübt."

Die Beispiele ließen sich noch beliebig vermehren[1]), ja bei den weitaus meisten Reaktionen der organischen Chemie dürfte sich ein hemmender oder fördernder Einfluß negativer (ungesättigter) Radikale im Vergleich zu positiven Gruppen mit allmählichen Übergängen nachweisen lassen (vgl. später bei Tautomerie und Desmotropie, S. 137). Darum sollte jede wichtigere Reaktion auch nach dieser Richtung hin systematisch studiert werden.

Ohne Zweifel ist die historisch überkommene Bezeichnung der in Rede stehenden Gruppen als negative Radikale keine charakteristische. Vorländer schlug deshalb vor, in der Atomkombination:

$$\underset{1}{H}\underset{2}{E}.\underset{3}{E}:\underset{4}{E}$$

die ungesättigten Elemente 3 und 4 „reaktive Gruppe" zu nennen[2]), da sie sowohl physikalisch wie chemisch reaktiv ist. Jene reaktionserleichternde und auflockernde Wirkung spricht dieser Forscher kurz als „reaktive Wirkung" an[3]). Jacobson und Stelzner meinen dagegen[4]), daß die Bezeichnung „reaktive Gruppe" besser auf die reaktionsfähige (Methylen-)Gruppe passen würde, als auf das reaktionserleichternde Radikal. Dann könnte man das letztere als „reaktivierende Gruppe" bezeichnen und wie früher von „negativer Natur", jetzt von „reaktivierender Wirkung" gewisser Atome und Radikale sprechen.

Da nun ungesättigte Atome oder Atomgruppen nur in ganz bestimmten Stellungen reaktivierend wirken, z. B. in

$$\underset{1}{H}\underset{2}{E}.\underset{3}{E}:\underset{4}{E},$$

---

[1]) S. a. Wieland, Habilitationsschrift, S. 9. München, V. Höfling, 1904. — [2]) Ber. **34**, 1633 (1901). — [3]) Lieb. Ann. **320**, 112 (1902). — [4]) V. Meyer-Jacobsons Lehrbuch der organischen Chemie. 2. Aufl., Bd. I, S. 419.

so liegt es nahe, anzunehmen, daß diese Gruppierung als Ganzes die Reaktion einleitet, welche schließlich zur Substitution des Wasserstoffs führt. Darum wäre es meines Erachtens am angemessensten, wenn man die ganzen Gruppierungen

HE.E:, HE.E:E usw.

als „reaktive Gruppen" bezeichnen würde. Die ungesättigte Gruppe wirkt dann „reaktivierend" und die Wasserstoffatome sind einfach ersetzbar.

Alle diese Gesetzmäßigkeiten wurden auf empirischem Wege abgeleitet und führten direkt zu der Annahme, daß diese ungesättigten Atome und Radikale die Ursache der Reaktionsfähigkeit jener Wasserstoffatome sind. Wie aber, so erhebt sich die Frage, ist der Mechanismus bei diesen Prozessen? Die Beantwortung dieser Frage führt uns zu den Erscheinungen der Tautomerie und Desmotropie, sowie der molekularen Umlagerungen. Doch mögen zuvor die neueren Ansichten über den Substitutionsprozeß, insbesondere bei Benzolderivaten, besprochen werden.

VI.

Neuere Ansichten über den Substitutionsprozeß, insbesondere bei Benzolderivaten.

Die sechs Wasserstoffatome des Benzolkerns sind gleichwertig. Diese alte Grundregel der Benzolsubstitution, von der man auch heute noch keine Ausnahmen kennt, besagt, daß im nichtsubstituierten Benzol die Reaktionsfähigkeit aller sechs Wasserstoffatome von gleicher Größe ist. Wenn also z. B. Salpetersäure mit Benzol in Reaktion tritt, so verläuft die Reaktion, die zur Bildung des Nitrobenzols führt, unter analogen Bedingungen bei allen sechs Wasserstoffatomen mit gleicher Geschwindigkeit.

Wenn aber ein Wasserstoffatom des Benzolkerns durch einen anderen Substituenten ersetzt ist, so sind die fünf übrigen Wasserstoffatome nun nicht mehr untereinander gleichwertig. Tritt in monosubstituiertes Benzol ein zweiter Substituent ein, so können sich bekanntlich drei isomere Disubstitutionsprodukte bilden, und diese entstehen nie in gleich großen, sondern stets in verschieden großen Mengen. Das ist wohl darauf zurückzuführen, daß die drei Reaktionen, die zur Bildung der o-, m- und p-Isomeren

führen, jedesmal mit verschiedener Geschwindigkeit verlaufen. Nach dem Eintritt eines Substituenten in den Benzolkern sind also von den vorhandenen fünf Wasserstoffatomen eins oder mehrere reaktionsfähiger als die anderen.

Es hat sich nun gezeigt, daß eine im Benzolkern vorhandene Gruppe einen zweiten Substituenten entweder vorzugsweise in o- und p-Stellung oder hauptsächlich in m-Stellung treten läßt. Schon 1875 haben Hübner[1]) und ein Jahr später Noelting[2]) die Gruppen zusammengestellt, die neue Substituenten in besagter Weise „dirigieren" oder „orientieren". Danach bewirken negative (saure) Gruppen, wie NO_2, SO_3H, COOH u. a., Substitution in m-Stellung, positive (basische), neutrale und schwach saure Gruppen, NH_2, CH_3, OH, Cl, Br u. a., Ersetzung der o- und p-Stellung. Die Halogene rechnete Noelting zu den schwach sauren Gruppen. Später haben Brown und Gibson[3]), sowie Armstrong[4]) und Vorländer[5]) Gesetzmäßigkeiten formuliert. Nach letzteren soll m-Substitution eintreten, wenn das Element des vorhandenen Substituenten ungesättigt, o-p-Substitution, wenn es gesättigt ist. Aber diese Regeln erleiden zu viele Ausnahmen, um als Gesetzmäßigkeiten gelten zu können.

Im allgemeinen kann man sagen, daß, wenn NO_2, SO_3H und COOH im Benzolkern vorhanden sind, neueintretende Gruppen sich vorwiegend in die m-Stellung begeben. Dasselbe ist der Fall bei CHO, $CO.CH_3$ und CN, doch sind hier relativ nur wenige Beispiele untersucht. Alle anderen Gruppen dirigieren einen neuen Substituenten vorwiegend in o-p-Stellung. Ist dabei das Gemisch von o-p-Hauptprodukt (in dem meist p-, seltener o- überwiegt), so wird nur wenig oder gar kein m-Isomeres gebildet. Hat sich aber vorzugsweise m- gebildet, so tritt daneben ein Gemisch von o- und p- auf, in dem aber das eine das andere wesentlich an Menge übertrifft. Immer entsteht bei dieser Bisubstitution neben dem Hauptprodukt ein zweites Isomeres in ziemlicher Menge, während das dritte sich entweder nicht oder nur untergeordnet bildet.

Ausnahmen von obiger Regel können eintreten, wenn die Versuchsbedingungen nicht die normalen sind. Anilin wird in

[1]) Ber. 8, 873 (1875). — [2]) Ber. 9, 1797 (1876). — [3]) Journ. of the Chem. Soc. of London 61, 367 (1892). — [4]) Ebend. — [5]) Lieb. Ann. 320, 122 (1902).

salpetersaurer Lösung normalerweise in ein Gemisch von o- und p-Nitranilin verwandelt. Setzt man aber zu einer stark schwefelsauren Anilinlösung Salpetersäure, so bildet sich hauptsächlich m-Nitranilin. Bei Halogensubstitution können Katalysatoren (Metallhalogenide, Jod u. a.) von Einfluß auf den Ort sein, an den ein neues Halogenatom tritt[1]).

Früher glaubte man ganz allgemein, daß die Substitution bei Benzolderivaten einfach darin besteht, daß ein Wasserstoffatom des Benzolkerns direkt durch den neuen Substituenten ersetzt wird, z. B.

$$NH_2.C_6H_5 + HOSO_2OH = NH_2.C_6H_4.SO_2OH.$$

Wer nun je Sulfanilsäure dargestellt hat, der weiß, daß beim Zusammenbringen der Schwefelsäure mit dem Anilin zuerst das Anilinsulfat sich ausscheidet und daß dies erst beim Erhitzen in Sulfanilsäure übergeht. Die Säure greift also — wie man erwarten muß — nicht zuerst im Benzolkern, sondern in der Seitenkette an. Nun hat E. Bamberger[2]) auf experimentellem Wege zeigen können, daß sich aus dem Sulfat des Anilins seine Sulfosäuren bilden können. Durch Wasserabspaltung erhielt er aus Anilinbisulfat die Phenylsulfaminsäure $C_6H_5.NH.SO_3H$. Diese Verbindung ist gegen freie Säure äußerst unbeständig. Verdünnte Säure lagert sie in Anilin-o-sulfosäure, konzentrierte Säure und erhöhte Temperatur in Sulfanilsäure um. Dabei ergab es sich, daß die p-Säure auch aus der o-Säure erhalten werden kann, wenn man diese mit konzentrierter Schwefelsäure auf erhöhte Temperatur bringt. Wir haben also die Reaktionsfolge:

$$C_6H_5.NH_2.HOSO_2OH \longrightarrow C_6H_5.NH.SO_2OH$$
$$\longrightarrow C_6H_4{<}^{NH_2}_{SO_3H\,(o\text{-})} \longrightarrow C_6H_4{<}^{NH_2}_{SO_3H\,(p\text{-})}.$$

Alles deutet darauf hin, daß die Verwandlung des Anilins in Sulfanilsäure diese Phasen durchläuft, daß also die Ersetzung des p-ständigen Wasserstoffs im Anilin nicht direkt, sondern indirekt erfolgt. Wir haben hier einen Fall von indirekter Substitution.

---

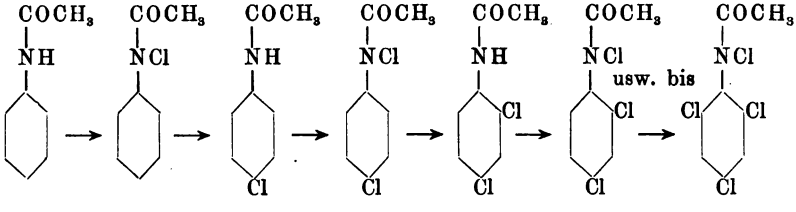
[1]) Siehe Holleman, „Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern", Leipzig 1910, Veit u. Co. — [2]) Ber. **26**, 490 (1893); **27**, 361 (1894); **28**, 401 (1895); **30**, 654, 1261 und 2274 (1897).

Für die Nitrierung des Anilins sollte man in Analogie zu seiner Sulfierung folgenden Verlauf erwarten:

$$C_6H_5.NH_2.HONO_2 \longrightarrow C_6H_5.NH.NO_2$$
salpeters. Anilin — Phenylnitramin

$$\longrightarrow C_6H_4{<}^{NH_2}_{NO_2\,(o\text{-})} \longrightarrow C_6H_4{<}^{NH_2}_{NO_2\,(p\text{-})}$$
o-Nitranilin — p-Nitranilin.

In der Tat gelang es E. Bamberger[1]), Phenylnitramin in das Gemisch von o- und p-Nitranilin umzuwandeln, das auch bei der Nitrierung des Anilins entsteht. Hier freilich findet keine Umlagerung von o- in p-Nitranilin statt und nach einer neuen Untersuchung Hollemans[2]) liegen die Verhältnisse hier komplizierter. Überhaupt hängt es ganz von der Natur des Substituenten ab, ob er sich bei seiner Wandlung aus der Seitenkette in den Kern, zuerst in o- oder in p- oder in beide Stellen begibt. Chattaway und Orton haben z. B. gefunden[3]), daß N-Chloracetanilid $C_6H_5N{<}^{COCH_3}_{Cl}$ sich zuerst in p-Chloracetanilid (p-)$ClC_6H_4.NHCOCH_3$ und nicht in die o-Verbindung umlagert. Ist aber die p-Stellung besetzt, so werden auch die o-Stellungen durch analoge Umlagerungsreaktionen substituiert. So verläuft die Chlorierung des Acetanilids in folgenden Zwischenstufen, wenn man sie entsprechend leitet:



Andere Fälle indirekter Substitution sind im Kapitel über Umlagerungen aufgeführt.

Auch für das Phenol waren Anzeichen vorhanden, daß die Substitution seiner Kernwasserstoffatome indirekt verläuft, denn Umlagerungen, wie die folgenden:

---

[1]) Ber. **30**, 1252 (1897); s. a. Störmer, ebend. **31**, 2528 (1898). — [2]) Ber. **44**, 704 ff. (1911). — [3]) Ber. **32**, 3572, 3635 (1899); s. auch Blanksma, Recueil **21**, 327 (1902); Hantzsch, Ber. **33**, 505 (1900).

$C_6H_5OSO_3H \longrightarrow C_6H_4{<}^{OH}_{SO_3H}$ [o-] [1])

$Br_3C_6H_2OBr \longrightarrow Br_4C_6HOH$ [2])

$C_6H_5OCOOK \longrightarrow C_6H_4{<}^{OH}_{COOK}$ [o-] [3])

sind beobachtet.

Man glaubte deshalb, daß alle o,p-Substitutionen ihren Weg über die Seitenkette nehmen, also indirekte Substitutionen sind. Unter diesem Gesichtspunkt hätte sich die Halogenierung des Toluols so erklären müssen, daß das Halogen zuerst in die Seitenkette tritt und von da durch Umlagerung in den Kern gelangt. Holleman und Euwes[4]) prüften deshalb, ob sich Benzylbromid, $C_6H_5CH_2Br$, in o- und p-Bromtoluol umlagern lasse. Es zeigte sich aber, daß Benzylbromid unter den Umständen, bei denen o-p-Bromtoluole sich bilden, nicht umzulagern ist. Bei der Bromierung des Toluols zu o-p-Bromtoluol muß also direkte Substitution von o- und p-Wasserstoffatomen durch Brom angenommen werden, ebenso in anderen Fällen.

Während die o- und p-Stellen somit teils durch indirekte, teils durch direkte Substitution ersetzt werden können, ist für den Ersatz von m-ständigen Wasserstoff bisher indirekte Substitution nur selten nachgewiesen [5]).

Alle diese Gesetzmäßigkeiten sind auf dem Wege der Erfahrung entstanden. Es hat indessen nicht an Versuchen gefehlt, Theorien über diese Substitutionsvorgänge aufzustellen. Auf einige derselben ist im vorhergehenden schon hingewiesen worden. Neuerdings hat B. Flürscheim [6]) zum Teil unter Knoevenagels Einfluß den Versuch gemacht, die mitgeteilten Substitutionsregelmäßigkeiten in Anlehnung an A. Werners Anschauungen zu erklären.

Wir nehmen an, daß jedes Atom eine gewisse Menge Affinitätskraft besitzt, die für jedes gleichartige Atom gleich, für verschiedenartige Atome verschieden ist. Nach Werner ist die Affinitätskraft eine anziehende Kraft. Sie wirkt aber nach seiner Anschauung nicht in bestimmten Einzelteilen (Valenzen), die konstante Stärke und bestimmte Richtung haben, sondern strahlt

---

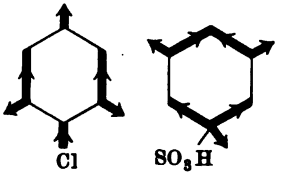
[1]) Ber. **9**, 55, 1715 (1876); **11**, 1097 (1878). — [2]) Lieb. Ann. **199**, 127 (1879). — [3]) Journ. f. prakt. Chem. **31**, 407 (1885). — [4]) Recueil **27**, 443 (1908). — [5]) Journ. f. prakt. Chem. **82**, 470 (1910). — [6]) Ebend. **66**, 321 (1902); **71**, 497 (1905); Ber. **39**, 2015.

sie vom Zentrum der kugelförmig gedachten Atome gleichmäßig nach allen Richtungen der Oberfläche aus. Verbinden sich nun mehrere Atome miteinander, so vereinigen sie sich zunächst zu einer Additionsverbindung im Sinne Kekulés (s. S. 121). Dann teilen sie sich nach Maßgabe ihrer räumlichen und verwandtschaftlichen Verhältnisse gegenseitig in die in ihnen vorhandene Affinitätskraft, wodurch die neue Verbindung erzeugt wird. Wird so z. B. ein Atom mit viel Affinitätskraft, d. h. sehr fest, von einem bestimmten anderen Atom gebunden, so hat dies für noch weitere an ihm befindliche Atome entsprechend weniger Affinitätskraft übrig; die anderen Atome haften weniger fest an ihm.

Im Benzol sind sechs Kohlenstoffatome gleichmäßig untereinander und mit sechs Wasserstoffatomen verbunden. Die gesamte Affinitätskraft verteilt sich entsprechend. Es möge nun an Stelle eines Wasserstoffatoms ein Halogenatom in den Benzolkern eintreten, und wir wollen annehmen, daß dies fester vom betreffenden Kernkohlenstoffatom gebunden werde. Dann tritt nach Flürscheim eine Verschiebung in der Verteilung der Affinitätskraft ein. Da ein Kohlenstoffatom mehr Affinität als vorher gebraucht, um das Halogen zu binden, so kann es nicht mehr so viel Affinität an seine zwei o-ständigen Kohlenstoffatome abgeben wie im Benzol, und diese haben deshalb mehr freie Affinität zur Verfügung als vorher. Einen Teil dieses Überschusses verwenden sie nun nach Flürscheims Annahme, um die ihnen benachbarten, zum halogensubstituierten Kohlenstoff m-ständigen Ringatome fester zu binden, wodurch diese wieder weniger Affinitätskraft für das ihnen benachbarte p-Kohlenstoffatom übrig behalten. In o- und p-Stellung zum halogensubstituierten Kohlenstoffatom ist somit relativ mehr Affinität zur Verfügung als vorher im Benzol. Neu eintretende Substituenten werden deshalb hier angreifen. Das war der Fall, wenn der Substituent fester als Wasserstoff von einem Ringkohlenstoffatom gebunden wird. Im umgekehrten Fall kann das substituierte Kohlenstoffatom mehr Affinität auf seine o-ständigen Nachbarn verwenden, sie also fester binden, wodurch den m-ständigen Kohlenstoffatomen mehr Affinität bleibt. Sie verwenden nach Flürscheim einen Teil davon, um das p-ständige Atom fester zu binden. Indessen bleibt relativ die meiste Affinität am m-ständigen Kohlenstoffatom und darum wird hier weitere Substitution einsetzen. Nimmt man an, daß

SO_3H, COOH, NO_2 u. a. weniger fest vom Kernkohlenstoff gebunden werden als Wasserstoff, so kann man verstehen, warum bei Benzolsulfo- und Carbonsäuren usw. Substitution in m-Stellung eintritt.

Indem Flürscheim die festeren Bindungen und die freien Affinitätsbeträge im Benzolsechseck mit dicken, die loseren mit dünnen Strichen bezeichnet, kommt er zu folgenden Bildern für p-o- und m-Substitution.



Die Pfeile bedeuten die Richtung der Kraftwirkungen, die sich vom Substituenten aus fortpflanzen.

Gegen diese Erklärungsversuche erhoben J. Obermiller[1]) und Holleman[2]) berechtigte Einsprüche. Zunächst gibt es kein sicheres Kennzeichen dafür, ob ein Substituent fest oder lose an ein Benzolkohlenstoffatom geknüpft ist. Je nach den Verbindungen, mit denen er in Reaktion kommt, ist das verschieden. In Monohalogenbenzolen gilt das Halogen als fest gebunden, weil es sich nicht oder nicht so leicht mit KCN, AgOH, KSH usw. umsetzt wie mit Halogenalkylen. Mit Mg in ätherischer Lösung reagiert Halogenbenzol aber gerade so leicht wie Halogenalkyl. Feste und lose Bindungen sind also ganz relative Begriffe.

Nach Flürscheims Ausführungen würde die chemische Anziehung der allgemeinen Massenanziehung (Gravitation) gleichen, aber da stimmen seine Annahmen auch nicht. Nach dem Gravitationsgesetz ist die Wirkung, welche zwei Körper aufeinander ausüben, ganz unabhängig davon, ob noch ein dritter oder noch mehr Körper angezogen werden. Hätte die Erde statt eines zwei Monde, so würde jeder derselben gerade so stark angezogen als wenn nur einer vorhanden wäre. Vor allem weist aber Holleman mit Recht darauf hin, daß die chemische Anziehung nach allem was man von ihr kennt, viel mehr Ähnlichkeit mit der elektrischen

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 77, 78 (1908). — [2]) Ebend. 74, 157 (1906), sowie vor allem „Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern“ 1910, S. 211 ff.; s. a. J. Obermiller, Journ. f. prakt. Chem. 75, 1 (1907).

hat, und bei dieser lassen sich die Anziehungen nicht einfach so summieren, daß wenig Affinität übrig bleibt, wenn viel verbraucht wird.

Endlich sind auch die obigen Substitutionsformeln Flürscheims nach Holleman nicht eindeutig. In ihnen treffen sowohl in m- wie in o-Stellung eine starke und eine schwache Bindung zusammen, in beiden müßte also gleich viel Affinität zur Verfügung stehen. Es müßten sich nach beiden Formelbildern entweder hauptsächlich p- neben nahezu gleichen Mengen o- und m- bilden oder es müßten nahezu gleiche Mengen o- und m- entstehen, was mit der Erfahrung im Widerspruch steht.

Während Flürscheim annimmt, daß der Substitution stets eine additive Vereinigung der aufeinander wirkenden Stoffe vorausgeht, glaubt J. Obermiller[1]), daß Substitutionen direkte Austauschreaktionen sind: Bei der Ersetzung von Benzolwasserstoff durch z. B. NO_2 vertauscht ein Wasserstoffatom seinen Platz mit dem NO_2 der einwirkenden NO_2OH. Die Wasserstoffatome des Benzols sind zu solchen Austauschreaktionen deshalb befähigt, weil sie sich in relativ gelockertem Zustande befinden[2]).

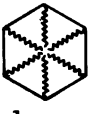
Die Tatsache, daß beim Übergang eines Benzolmono- in ein Benzolbisubstitutionsprodukt entweder vorzugsweise o-p- oder hauptsächlich m-Derivate gebildet werden, hat nach Obermiller folgende Ursachen: 1. Die o-p-orientierenden Gruppen (OH, NH_2 usw.) machen bei ihrem Eintritt in den Benzolkern die zu ihnen o-p-ständigen Wasserstoffatome reaktionsfähiger als sie es vorher waren. 2. Eine m-dirigierende Gruppe (NO_2, SO_3H usw.) verringert aber nach ihrem Eintritt in den Benzolkern die Reaktionsfähigkeit der zu ihr in o-p-Stellung befindlichen Wasserstoffatome. Die m-ständigen Wasserstoffatome haben aber ihre Reaktionsfähigkeit behalten und sind deshalb jetzt leichter substituierbar als die o-p-ständigen.

Nach o-p-dirigierende Gruppen erhöhen also die Reaktionsfähigkeit ihrer o-p-ständigen Wasserstoffatome, nach m-dirigierende hemmen sie. Diese Hemmung ist nach Obermiller eine sterische Behinderung. Daß — entgegen den sonstigen Annahmen der

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **75**, 1 (1907); **77**, 65 (1908); **82**, 462 (1910); **84**, 449 (1911). Zusammenfassung in J. Obermiller: „Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern", Leipzig 1909 bei J. A. Barth. — [2]) Vgl. Obermiller: „Die orientierenden Einflüsse usw.", S. 40 f.

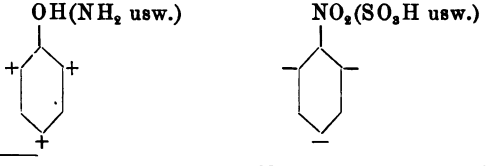
Stereochemie — die sterische Hinderung sich auch auf die p-ständigen Wasserstoffatome erstreckt, hat nach Obermiller darin seine Ursache, daß das p-Kohlenstoffatom direkt mit dem Kohlenstoffatom, das den Substituenten trägt, verbunden ist und nicht indirekt wie es Kekulés Formel ausdrückt. Obermiller stellt deshalb eine Benzolformel auf, die in der Mitte zwischen der Clausschen Diagonalformel und den zentrischen von Armstrong und Baeyer steht und die folgendermaßen aussieht:



Die peripherischen o-Bindungen sind hier fester gedacht als die diagonalen p-Bindungen.

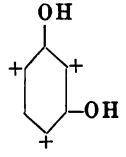
Dem Augenscheine nach ist es so jedenfalls nicht besonders plausibel, daß eine m-orientierende Gruppe zugleich o- und p-Stellungen sterisch behindert. Indessen möge man in Obermillers zitiertem Buche nachlesen, wo auch noch verwandtschaftlich-chemische Gründe aufgeführt werden, die hier nicht eingehend mitgeteilt werden können. Auf verwandtschaftlich-chemischer Basis sucht Obermiller auch die Auflockerung der o-p-ständigen Wasserstoffatome einer in diese Stellungen orientierenden Gruppe zu erklären. Er nimmt, ähnlich wie Flürscheim, an, daß der die Lockerung bedingende Substituent für seine Bindung an den Kern eine größere Affinitätsmenge beansprucht als vorher das Wasserstoffatom, das er ersetzt hat. Dieser Affinitätszuschuß kann „wohl nur dadurch herbeigeschafft werden, daß andere Bindungen im Kern geschwächt werden, und dies wären dann eben in erster Linie die Bindungen der o-p-ständigen Wasserstoffatome“ [1]).

Bildlich drückt Obermiller seine Annahmen durch +- und —-Zeichen an den Stellen im Benzolkern aus, wo Atome gelockert oder gehemmt werden, z. B.:

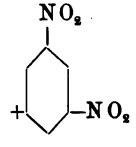


[1]) Über den Mechanismus dieser Affinitätsentziehung s. Obermiller: „Die orientierenden Einflüsse usw.“, S. 37 ff., 1909.

Wenn sich nun z. B. zwei gleiche m- oder o-p-orientierende Substituenten im Benzolring befinden, so können sie sich in ihrem Einfluß auf die Benzolwasserstoffatome vereinigen oder in Konkurrenz miteinander treten. Eine derartige Vereinigung und damit gegenseitige Verstärkung des reaktionsbegünstigenden Einflusses findet nur statt, wenn Gruppen wie OH, NH_2 usw. in m-Stellung zueinander sich befinden, z. B.:



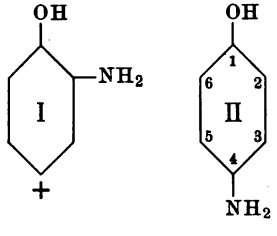
Analog ist es bei m-Phenylendiamin, m-Kresol, m-Xylol u. a., vgl. l. c., S. 11 ff. Reaktionshemmende Gruppen, wie NO_2, verstärken sich indessen in m-Stellung nicht, sondern erschweren die weitere Substitution in erhöhtem Maße. m-Dinitrobenzol



ist, wie zu erwarten, nur noch an der +-Stelle substituierbar, aber viel schwerer als z. B. Nitrobenzol.

Bei o-p-Disubstitutionsprodukten des Benzols gelangt der Einfluß beider Substituenten nicht zur Vereinigung, und so treten sie in bezug auf die Auflockerung der Benzolwasserstoffatome in Konkurrenz miteinander. Aus der Konstitution der Produkte weiterer Substitution schloß Obermiller auf die relative Stärke des begünstigenden Einflusses der Substituenten.

Greifen wir als ein Beispiel die Sulfierung des o- und p-Amidophenols



heraus.

Bei I kann eine Sulfogruppe entweder in p-Stellung zur Hydroxyl- oder zur Amidogruppe treten, je nachdem der orientierende Einfluß von OH oder NH_2 überwiegt. Sie tritt in p-Stellung zur OH-Gruppe, also überwiegt deren orientierender Einfluß. Das müßte eine Bestätigung in der Einführung von SO_3H in II finden. Überwiegt der orientierende Einfluß von OH, so muß die Sulfogruppe in o-Stellung zu OH treten, überwiegt der von NH_2, so muß sie sich nach 3 oder 5 begeben. Sie tritt in o-Stellung zu OH, folglich ist auch hier der orientierende Einfluß dieser Gruppe der überwiegende.

In dieser Weise gelangte Obermiller zu folgender Stärkereihe:

$$OH > NH_2 > Cl > CH_3 > H.$$

Ferner fand er, daß NO_2 stärker orientiert als SO_3H und auch als OH (l. c., S. 53).

Wenn nun mehrere Substituenten im Benzolkern vorhanden sind, so üben sie alle auf noch vorhandene Wasserstoffatome sowohl einen reaktionsbegünstigenden als auch einen reaktionshemmenden Einfluß aus. Welches der Wasserstoffatome tatsächlich substituiert wird, hängt davon ab, in welcher Weise die vorhandenen Substituenten ihren Einfluß durchsetzen können. Nach welcher Stelle des Benzolkerns sich die Resultante aller Einflüsse richtet, das läßt sich nach Obermillers Theorie meist ebensowenig mit Sicherheit voraussagen, wie nach einer anderen. Um seine Theorie mit den Tatsachen in Einklang zu bringen, bedarf er mannigfacher Zusatzhypothesen. Dazu kommt, daß das Gebäude seiner Ansichten zum Teil auf keiner sehr einleuchtenden theoretischen Basis steht. Der Praxis und langer Erfahrung entsprossen, können sie aber wertvolle Direktiven geben und haben sie schon gegeben.

Eine umfassende Lösung des Substitutionsproblems im Benzolkern ist bisher noch nicht gelungen, dazu ist die experimentelle Bearbeitung, besonders der quantitativen Seite, noch zu wenig weit gediehen. Indessen haben Holleman u. a. hier mit den modernen Forschungsmitteln verheißungsvolle Ansätze gemacht[1]). Besser steht es mit der qualitativen Seite des Problems. An welche Stelle auch bei der Trisubstitution ($C_6H_4AB \rightarrow C_6H_3ABC$)

[1]) „Die direkte Einführung usw.“, S. 480 ff.; Ber. 44, 725, 2504 ff.; 3556 (1911); vgl. dazu Obermiller, Journ. f. prakt. Chem. 82, 462 (1910).

ein neuer Substituent vorzugsweise tritt, das kann man, wie A. F. Holleman gezeigt hat, auf Grund der Resultate früherer und eigener Forschungen mit ziemlicher Sicherheit voraussagen. Holleman hat das Problem neuerdings ausführlich und kritisch in seinem Werke „Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, ein Beitrag zur Lösung des Substitutionsproblems in aromatischen Verbindungen“ [1]) behandelt, und wir wollen einige der besprochenen Probleme im Lichte seiner Anschauungen betrachten.

Auf Grund der bisherigen Forschungen nehmen wir folgendes an: Wenn in ein Monosubstitutionsprodukt des Benzols ein zweiter Substituent eingeführt wird, so hängt es von der Natur des vorhandenen und nicht oder untergeordnet von der Natur des neueintretenden Substituenten ab, in welche Stelle des Benzolkerns der zweite Substituent dirigiert wird. Analog ist es nach Holleman beim Eintritt eines dritten Substituenten in zweifach substituiertes Benzol. Der Ort im Benzolkern, an den sich dieser dritte Substituent begibt, hängt nicht oder wenig ab von der chemischen Natur dieses neuen, sondern von der der zwei schon im Benzolkern vorhandenen Substituenten [2]).

Wenn in ein Monosubstitutionsprodukt C_6H_5A ein neuer Substituent C eintritt, so können drei isomere Disubstitutionsprodukte C_6H_4AC entstehen. Diese Isomeren finden sich stets in ungleichen, zum Teil sehr ungleichen Mengen im Reaktionsgemisch, und das kommt daher, daß die o-m- und p-Isomeren sich nicht mit gleicher, sondern mit verschiedener Geschwindigkeit bilden. Die Geschwindigkeit, mit der die Gesamtreaktion vor sich geht, verteilt sich über die drei Isomeren in dem Verhältnis, in dem sie entstehen. Wird in die Verbindung C_6H_5B der Substituent C eingeführt, so kann ein Gemisch o-m-p-C_6H_4BC entstehen. Das Mengenverhältnis der gebildeten Isomeren und damit das Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten der einzelnen Isomeren ist jetzt natürlich ein anderes als bei der Entstehung von C_6H_4AC [3]).

Wie steht es nun, wenn C in die Verbindung C_6H_4AB eingeführt wird? Der Ort im Benzolkern, an den sich C begibt,

[1]) Leipzig bei Veit u. Co. 1910. — [2]) Diese Regel ist nicht ohne Ausnahmen. Die Abweichungen betragen aber nicht mehr als 5 Proz. und dürften sich bei exakterer Untersuchung noch wesentlich verringern. Siehe l. c., S. 456. Vgl. auch Obermiller, Journ. f. prakt. Chem. 82, 469 (1910). — [3]) Vgl. hier Hollemans Ansicht über die Nitrierung des Anilins für sich und als Sulfat, Ber. 44, 725 f. (1911).

wird nur abhängen von der chemischen Natur von A und B (ob sie nach p-o- oder nach m- oder nach beiden orientieren), nicht oder untergeordnet aber von der chemischen Natur von C. Aus dem Mengenverhältnis der gebildeten Isomeren C_6H_3ABC wird man sehen können, welche Stellen im Benzolkern mit größerer und welche mit kleinerer Geschwindigkeit besetzt werden. Nun ist weder das Mengenverhältnis solcher Isomeren bisher genügend oft exakt bestimmt worden, noch hat man hinreichende Geschwindigkeitsmessungen von Substitutionen gemacht. Aber man kennt die Gruppen (A und B), welche nach p-o- und die, welche nach m- orientieren und weiß in vielen Einzelfällen der Entstehung von Benzolsubstitutionsprodukten, welche Isomeren sich in größerer und kleinerer Menge, also mit größerer oder kleinerer Geschwindigkeit bilden. Durch Kombination dieser Verhältnisse gelang es Holleman, folgendes über die Substitutionsgeschwindigkeiten im allgemeinen und besonderen auszusagen[1]).

1. Die Substitutionsgeschwindigkeit nach p-o-Stellen ist viel größer als die nach m-Stellen.

2. Die Reihenfolge dieser Geschwindigkeiten ist für die nach p-o-dirigierenden Substituenten:

$$OH > NH_2^{2}) > Cl > J^{3}) > Br > CH_3.$$

Also ganz ähnlich wie bei Obermiller.

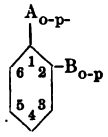
3. Die Reihenfolge der Substitutionsgeschwindigkeiten für nach m-orientierende Gruppen ist:

$$CO_2H > SO_3H > NO_2.$$

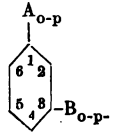
Auf Grund dieser Sätze versuchte es Holleman, vorauszusagen, welche Isomeren sich als Haupt- und Nebenprodukte bilden müssen, wenn ein Substituent C in eine gegebene Verbindung C_6H_4AB eintritt[4]). Seine Resultate sind in folgenden Tabellen enthalten, die dem Werke „Die direkte Einführung usw.“, S. 470 bis 474, entnommen sind. Der theoretischen Voraussage ist immer der experimentelle Befund zur Seite gestellt, und man sieht, daß beide weitgehende Übereinstimmung zeigen.

---

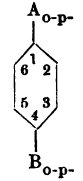
[1]) Holleman, „Die direkte Einführung von usw.“, S. 469—470 (1910); vgl. auch J. Obermiller, „Die orientierenden Einflüsse usw.“, S. 50 ff. (1909). — [2]) Die Substitutionsgeschwindigkeit von OH ist auch größer als die von $NH.CO.CH_3$. Siehe Obermiller, l. c., S. 54 f. — [3]) Bei J ist es nach den vorhandenen Tatsachen noch unsicher, ob J vor oder hinter CH_3 gestellt werden muß. Siehe Holleman, l. c., S. 466. — [4]) Holleman, l. c., S. 470 ff.

Fall I_1 

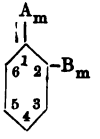
Anwesend		C tritt ein in	
A	B	Exper.	Theor.
Cl	Cl	4, 3	4, 3
Cl	CH_3	4, 6	4, 6
Cl	NH_2	5	5
Cl	OH	5, 3	5
Br	Br	4, 3	4, 3
Br	CH_3	4, 5, 3	4, 5
Br	NH_2	5	5
Br	OH	5, 3	5
J	J	4?	4, 3
J	CH_3	4	4
J	OH	5, 3	5
CH_3	CH_3	4, 3	4, 3
CH_3	NH_2	5, 3	5
CH_3	OH	3 5	5
NH_2	OH	5	5
OH	OH	4	4, 3

Fall I_2 

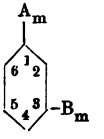
Anwesend		C tritt ein in	
A	B	Exper.	Theor.
Cl	Cl	4, 2	4, 2
Cl	J	2 oder 6	4, 6, 2
Cl	CH_3	4, 6	4, 6, 2
Cl	NH_2	4 6, 2 (?)	6, 4, 2
Cl	OH	4	6, 4, 2
Br	Br	4, 2 (?)	4, 2
Br	CH_3	4, 2	4, 6, 2
Br	NH_2	4, 6	6, 4, 2
J	J	4	4, 2
J	NH_2	6	6, 4, 2
CH_3	CH_3	4, 2	4, 2
CH_3	NH_2	6, 2, 4	6, 4, 2
CH_3	OH	6, 4, 2	6, 4, 2
NH_2	NH_2	4, (2)	4, 2
NH_2	OH	4, 6 (?)	6, 4, 2
OH	OH	2, 4, 6	4, 2

Fall I_3 

Anwesend		C tritt ein in	
A	B	Exper.	Theor.
Cl	Br	2	2
Cl	J	2	2
Cl	CH_3	2, 3	2
Cl	NH_2	3	3
Cl	OH	3	3
Br	CH_3	2, 3	2
Br	NH_2	3, 2	3
Br	OH	3	3
CH_3	J	2	2
J	OH	3	3
CH_3	NH_2	3, 2	3
CH_3	OH	3	3
NH_2	OH	3	3
—	—	—	—
—	—	—	—
—	—	—	—
—	—	—	—

Fall II_1 

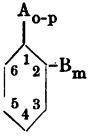
Anwesend		C tritt ein in	
A	B	Exper.	Theor.
NO_2	COOH	4	—
		5	4, 6
		3	—
SO_3H	COOH	4	4, 6
COOH	COOH	3	3
		4	4

Fall II_2 

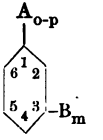
Anwesend		C tritt ein in	
A	B	Exper.	Theor.
NO_2	SO_3H	5	5
NO_2	COOH	5	5
SO_3H	SO_3H	5	5
SO_3H	COOH	5	5
COOH	COOH	5	5
—	—	—	—

Fall II_3

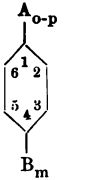
Anwesend		C tritt ein in	
A	B	Exper.	Theor.
SO_3H	COOH	2	2
NO_2	COOH	3	2
		2	
—	—	—	—
—	—	—	—
—	—	—	—

Fall III_1 

Anwesend		3. Substit. tritt in	
A	B	Exper.	Theor.
Cl	NO_2	4, 6	4, 6
Cl	COOH	4, 6	4, 6
Cl	CHO	4	4, 6
Br	NO_2	4, 6	4, 6
Br	SO_3H	4, ?	4, 6
Br	COOH	4, 6	4, 6
Br	CN	4	4, 6
J	NO_2	4, 6	4, 6
J	COOH	4	4, 6
CH_3	NO_2	4, 6	4, 6
CH_3	SO_3H	4	4, 6
CH_3	COOH	4, 6	4, 6
CH_3	CN	4	4, 6
NH_2	NO_2	4, 6	4, 6
NH_2	SO_3H	4	4, 6
NH_2	COOH	4	4, 6
OH	NO_2	4, 6	4, 6
OH	SO_3H	4	4, 6
OH	COOH	4, 6	4, 6
OH	CHO	4, 6	4, 6
—	—	—	—
—	—	—	—

Fall III_2 

Anwesend		3. Substit. tritt in	
A	B	Exper.	Theor.
Cl	NO_2	4, 2	4, 6, 2
Cl	COOH	4, 6, 2	4, 6, 2
Cl	CHO	4, 6, 2 (?)	4, 6, 2
Br	NO_2	4	4, 6, 2
Br	SO_3H	4, 6	4, 6, 2
Br	COOH	6, 4, 2	4, 6, 2
Br	CHO	4, (2 ?)	4, 6, 2
J	NO_2	4 (?)	4, 6, 2
CH_3	NO_2	4, 6, 2	4, 6, 2
CH_3	SO_3H	6, 5 (?)	4, 6, 2
CH_3	COOH	6, 4, 2	4, 6, 2
CH_3	CHO	4, 2	4, 6, 2
NH_2	NO_2	4, 6, 2	4, 6, 2
NH_2	SO_3H	6, 4	4, 6, 2
NH_2	COOH	2, 4, 6	4, 6, 2
OH	NO_2	2, 6, 4	4, 6, 2
OH	SO_3H	?	4, 6, 2
OH	COOH	6, 2	4, 6, 2
—	—	—	—
—	—	—	—

Fall III_3 

Anwesend		3. Substit. tritt in	
A	B	Exper.	Theor.
Cl	NO_2	2	2
Cl	SO_3H	2	2
Cl	COOH	2	2
Cl	CHO	2	2
Br	NO_2	2	2
Br	SO_3H	2	2
Br	COOH	2	2
Br	CN	2	2
Br	CHO	2	2
J	NO_2	2	2
CH_3	NO_2	2	2
CH_3	SO_3H	2	2
CH_3	COOH	2	2
CH_3	CN	2	2
CH_3	CHO	2	2
NH_2	NO_2	2	2
NH_2	SO_3H	2	2
NH_2	COOH	2	2
OH	NO_2	2	2
OH	SO_3H	2	2
OH	COOH	2	2
OH	CHO	2	2

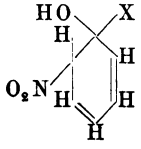
Auf Grund seiner vorgetragenen Ansichten stellte Holleman folgende Hypothese über Ursache und Mechanismus der o-p- und der m-Substitution auf.

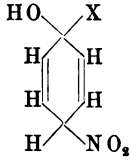
Er geht aus von der Kekuléschen Formel des Benzolringes. Ein Substituent X steht darin immer an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom:

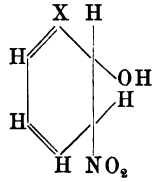
Nun weiß man aus der Fettreihe, daß die unmittelbare Nähe einer Kohlenstoffdoppelbindung von großem Einfluß auf das chemische Verhalten der an sie gebundenen Atome und Atomgruppen ist. In $CH_2{=}CCl.CH_3$ ist das Chlor zu doppelten Umsetzungen viel weniger befähigt als in $CH_2{=}CH.CH_2Cl$. Wie aber die Kohlenstoffdoppelbindung die Reaktionsfähigkeit des Substituenten, so beeinflußt auch der Substituent die Additionsfähigkeit der doppelten Bindung. Darum nimmt Holleman an, daß ein Substituent X, wenn er am Benzolring steht, je nach seiner chemischen Natur zunächst die Additionsfähigkeit der Doppelbindung (1-6) entweder erhöht oder herabsetzt. Dann ist er aber auch von analogem Einfluß auf die Additionsfähigkeit der konjugierten Doppelbindung (1-6-5-4) nach 1-4. Die doppelte Bindung 2-3 dagegen wird in ihrer ursprünglichen Reaktionsfähigkeit nur wenig von X berührt.

Kurz: Steht ein Substituent an Stelle 1 im Benzolring, so wird durch ihn die Additionsgeschwindigkeit nach 1-6 und 1-4 vergrößert oder verkleinert je nach der Natur des Substituenten, während die Additionsgeschwindigkeit nach 2-3 nur wenig beeinflußt wird.

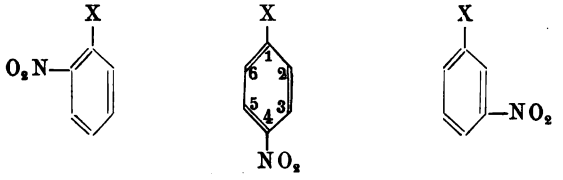
Der Substitution geht nach Holleman eine Addition voraus, und wenn C_6H_5X nitriert wird, können zuerst 3 Additionsprodukte entstehen, nämlich:







Sofort spalten diese aber Wasser ab unter Rückbildung des jetzt doppelt substituierten Benzolringes:



Erhöht X die Additionsfähigkeit der Doppelbindung 1-6 und der konjugierten Bindung 1-6-5-4, so werden die Reaktionen die zu o- und p- führen rascher verlaufen als die, welche m- geben. Erstere sind Hauptprodukte, und m- tritt desto mehr zurück, je mehr X die Reaktionsgeschwindigkeit nach 1-6 und 1-4 erhöht. Das Gegenteil tritt ein, wenn X die Additionsgeschwindigkeit nach 1-6 und 1-4 herabsetzt. Dann wird m- sich in entsprechender Weise vermehren und vorwiegen. Als Beispiele können die Nitrierung von Phenol und Toluol gelten. OH, in der Reihenfolge S. 113 u. 115 an erster Stelle stehend, erhöht die Additionsgeschwindigkeit nach 1-6 und 1-4 stark, und so ist unter den Nitrierungsprodukten nur o- und p-Nitrophenol nachzuweisen. CH_3, das in der Reihe an letzter Stelle steht, erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit der betreffenden Bindungen lange nicht so stark wie OH, die Geschwindigkeit der Reaktion, die zu m- führt, tritt infolgedessen nicht so stark gegen die von o-p- zurück, und darum findet man bei der Nitrierung von Toluol auch einige Prozente m-Verbindung.

Vermindert aber X die Reaktionsfähigkeit der doppelten (1-6) und der konjugierten doppelten Bindung, so ist die Doppelbindung 2-3 jetzt am reaktionsfähigsten und es wird ein m-Disubstitutionsprodukt gebildet. Wir verstehen nun auch, warum m-Disubstitutionsprodukte sich langsam bilden. Die Doppelbindung 2-3 ist aber nur eine gewöhnliche, unbeeinflußte Benzoldoppelbindung und die addieren erfahrungsgemäß ziemlich langsam.

Diese Ansicht Hollemans ist zurzeit wohl die plausibelste Interpretation der o-p- und der m-Substitution. Ihre Schwäche liegt besonders in der Annahme nicht isolierter Zwischenprodukte, dem noch nicht genügend studierten Einfluß von Substituenten auf die konjugierte Doppelbindung in dem von Holleman angenommenen Sinne, und der kausalen Begründung dieses Ein-

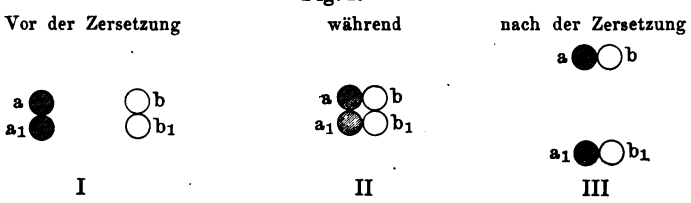
flusses usw., indessen sind das Dinge, die noch entdeckt bzw. nachgeholt werden können.

Die vorgetragenen Gesetzmäßigkeiten über den Verlauf der Substitution im Benzolkern sind empirisch gefunden und haben fast durchweg qualitativen Charakter. Man kann auf Grund von Analogien in den angezogenen Fällen meist richtig voraussagen, wohin ein neuer Substituent tritt. Eine exakte zahlenmäßige Feststellung, mit welcher Geschwindigkeit sich die Substitutionsprodukte bilden, in welchen Mengen sie wirklich entstehen, kurz die quantitative Seite der Substitution ist noch wenig gefördert. Ihr werden die Arbeiten der Zukunft auf diesem Gebiete angehören.

Einige neuere Ansichten beschäftigen sich sodann mit dem Mechanismus der Substitution. Man kommt dabei auf eine Idee zurück, die Kekulé über den Verlauf chemischer Reaktionen bereits vor vielen Jahren geäußert hat.

Kekulé schreibt in seinem Lehrbuche, Bd. I, S. 142: „Wenn zwei Moleküle aufeinander einwirken, so ziehen sie sich zunächst vermöge der Affinität an und lagern sich aneinander; das Verhältnis zwischen den Affinitäten der einzelnen Atome veranlaßt dann häufig, daß Atome in engsten Zusammenhang kommen, die vorher verschiedenen Molekülen angehört hatten. Deshalb zerfällt die Atomgruppe, welche nach einer Richtung geteilt sich aneinander gelagert hatte, so daß jetzt Teilung nach anderer Richtung stattfindet."

Fig. 1.



Wenn man diesen Reaktionsverlauf auf Substitutionsreaktionen anwenden wollte, so müßte man die intermediären Additionsprodukte darstellen können oder wenigstens Anhaltspunkte für ihre Existenz haben. H. Wieland[1]) fand nun, daß Tetraarylhydrazine, z. B.: $(p\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4)_2 : N \cdot N : (C_2H_4CH_3\text{-}p)_2$, sowie tertiäre

[1]) Ber. **40**, 4260 (1907); **43**, 699 (1910).

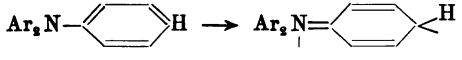
Amine, wie $(p\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4)_3N$ und auch manche sekundäre Amine, z. B. $(CH_3OC_6H_4)_2NH$ beim Vermischen mit Säuren, Halogenen oder Metallchloriden tieffarbige Additionsprodukte zu geben vermögen, die sich zuweilen in Substanz fassen lassen, z. B.:

$$[(CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot N(C_6H_4CH_3)_2]Br_2; \quad (CH_3OC_6H_4)_3NBr_2 \text{ u. a.}$$

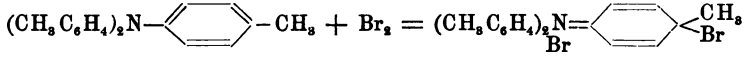
Diese Additionsprodukte zersetzen sich meist mehr oder weniger leicht wieder und bilden dabei kernsubstituierte Derivate:

$$2(p\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4)_3NBr_2 \longrightarrow [CH_3(Br)C_6H_3]_3N + (CH_3 \cdot C_6H_4)_3N$$
$$2(CH_3OC_6H_4)_2NHBr_2 \longrightarrow [CHO_3(Br)C_6H_3]_2NH + (CH_3OC_6H_4)_2NH \cdot HBr + HBr.$$

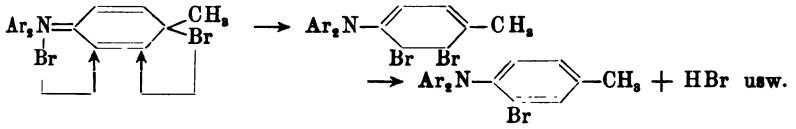
Wieland glaubt nun, daß diese farbigen Additionsprodukte bei der Kernsubstitution eine wichtige Rolle spielen und gleichsam die Vorprodukte der Substitutionsprodukte sind. Während nun bei Halogenierung, Nitrierung und Sulfurierung der Amine der Stickstoff noch genug Bindungskraft hat, um die negativen Addenten direkt zu addieren, hat er sie nach Wieland bei den tertiären aromatischen Hydrazinen und Aminen nicht mehr. Hier ist der Stickstoff unfähig zur normalen Salzbildung, also zum direkten Übergang aus dem dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand. Er kann aber diese Fähigkeit bei tertiären aromatischen Hydrazinen und Aminen wieder gewinnen dadurch, daß eine Umlagerung folgender Art stattfindet, z. B:



z. B.



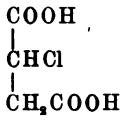
Diese Additionsprodukte, von z. B. Halogen, an die umgelagerte (chinoide) Form entsprechen wie gesagt den farbigen Additionsprodukten, von denen wir oben sprachen. Nach Wieland sind diese chinoiden Salze für die Kernsubstitution deshalb von so großer Bedeutung, weil durch ihre Bildung die Substitution eingeleitet, gleichsam in Gang gebracht wird. In der Fähigkeit, solche chinoiden Additionsprodukte zu bilden, sieht Wieland das dynamische Moment für die Reaktion der Substitution. Das am chinoiden System labil sitzende Brom lagert sich intramolekular an eine reaktionsfähige Doppelbindung des chinoiden Systems an und die Substitution findet etwa nach folgendem Schema statt:



Ar bedeutet hier den aromatischen Bestandteil: $CH_3 \cdot C_6H_4$.

Auf einem ganz anderen Wege kam Emil Fischer zur Annahme von Zwischenprodukten beim Substitutionsprozeß. Wir müssen, um seinen Gedankengang zu verstehen, zuerst die sogenannte Waldensche Umkehrung kennen lernen [1]).

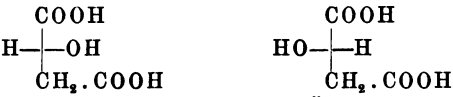
Chlorbernsteinsäure (und ähnliche Verbindungen)



enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Sie existiert deshalb in einer rechtsdrehenden, einer linksdrehenden und einer racemischen Modifikation. In der Ebene möge der Unterschied von d- und l-Säure durch folgende Konfigurationsformeln ausgedrückt werden:

d. und l.

Wenn nun auf diese Verbindungen Basen wie AgOH, KOH, $NH_4.OH$ u. a. einwirken, so tritt Cl mit den Metallen als Chlormetall aus, und man war bisher der Ansicht, daß OH sich an die Stelle begibt, wo sich das Halogen befand, daß OH also das Halogen substituiert. Aus obigen Verbindungen müßte man dann erwarten:

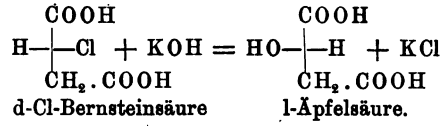


d-Äpfelsäure und l-Äpfelsäure.

In der Tat entstehen diese Verbindungen auch, wenn man AgOH auf die Cl-Bernsteinsäuren einwirken läßt. Setzt man aber d-Cl-Bernsteinsäure mit KOH oder NH_4OH um, so entsteht nicht d-Äpfelsäure, sondern l-Äpfelsäure. Beobachtet man diese Um-

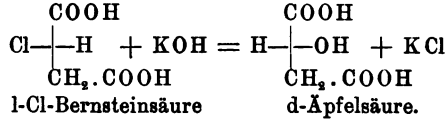
[1]) P. Walden und Mitarbeiter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 133 (1896); **30**, 2795, 3146 (1897); **32**, 1833, 1855 (1899).

setzung unmittelbar nach dem Vermischen der Ingredienzien im Polarisationsapparat, so sieht man, wie die Rechtsdrehung allmählich durch Null in Linksdrehung übergeht. Es findet also hier bei einer relativ gelinden Reaktion eine Platzvertauschung am as-Kohlenstoffatom statt:



d-Cl-Bernsteinsäure — l-Äpfelsäure.

Umgekehrt ist es bei der Behandlung der l-Chlorbernsteinsäure mit Ätzalkali:



l-Cl-Bernsteinsäure — d-Äpfelsäure.

Wie hier, so tritt auch in vielen anderen Fällen bei ähnlichen Reaktionen eine Umkehrung der Drehungsrichtung und damit eine Vertauschung der Gruppen ein. Diese Reaktionen wurden von P. Walden entdeckt und in ausgezeichneten Untersuchungen bearbeitet[1]). Man bezeichnete deshalb den Prozeß als „Waldensche Umkehrung". Bald mehrten sich die Beispiele für diese interessante Reaktion, und Emil Fischer fand und studierte eine große Anzahl neuer Beispiele für diese interessante Reaktion[2]). Auf Grund seiner Untersuchungen erkannte er, daß der Waldenschen Umkehrung eine bisher ungeahnte Bedeutung für den Mechanismus des Substitutionsprozesses zukommt[2]). Bisher hatte man die Waldensche Umlagerung für einen Vorgang gehalten, bei dem eine abnorme Vertauschung von Gruppen an zwei Valenzen des Kohlenstoffatoms stattfindet (vgl. obige Formeln). Da sie aber so häufig auftritt und so regelmäßig verläuft, kam Emil Fischer zu der Ansicht, daß sie kein abnormer, sondern ein normaler Vorgang ist. Sie darf darum jetzt nicht mehr als ein Ausnahmefall betrachtet werden, sondern ist ein recht allgemeines Phänomen. Dann kann aber auch die bisherige Auffassung des Substitutionsvorgangs nicht richtig sein. Denn wenn dabei in unserem Fall z. B. OH an die Stelle von Cl tritt, so ist nicht einzusehen,

---

[1]) l. c. — [2]) Ber. **40**, 489, 1051 (1907); **41**, 889, 2891 (1908); **42**, 1219 (1909); **43**, 2020 (1910); Lieb. Ann. **381**, 123 (1911); **386**, 374 (1912).

warum OH nicht am Platze von Cl bleibt, sondern so häufig und mit so großer Regelmäßigkeit seinen Platz vertauscht. Um die Erscheinung zu erklären, muß man annehmen, daß bei einer Substitution am Kohlenstoffatom die neue Gruppe nicht an die Stelle der abzulösenden tritt, sondern daß sie ebensogut eine andere Stellung einnehmen kann. Das ist nun mit unserem starren stereochemischen Modell vom vierwertigen Kohlenstoff nicht zu erklären, und Emil Fischer knüpft zur Erklärung der Substitution an die Wernerschen Anschauungen über die Affinität der Atome an.

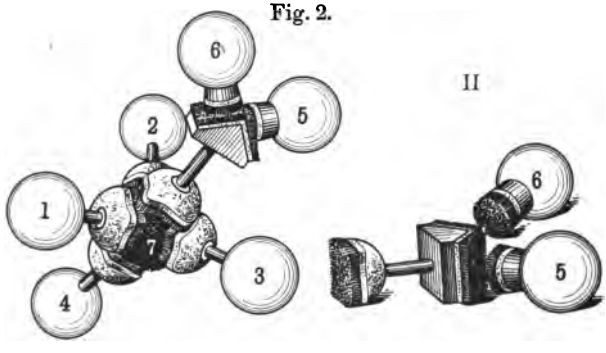
Dieser Forscher denkt sich die Affinität eines unverbundenen Atoms nicht a priori in Einzelteilen (Valenzen) wirksam, sondern er nimmt an, daß sie eine vom Zentrum des kugelförmig gedachten Atoms nach allen Teilen der Oberfläche wirksame anziehende Kraft ist. Wenn andere Atome sich mit einem Kohlenstoffatom verbinden, so suchen sie sich so zu gruppieren, daß zwischen ihnen und dem Kohlenstoffatom ein größtmöglicher Affinitätsaustausch stattfindet. Zur Bindung jedes der angetretenen Atome ist dann ein bestimmter, der Natur des antretenden Atoms entsprechender Affinitätsbetrag des Kohlenstoffatoms verwandt worden. Dabei wird aber keineswegs alle Affinität verbraucht und fast immer bleiben an den einzelnen Atomen noch Reste von Affinität übrig. Dadurch sind solche fertige chemische Verbindungen imstande, sich mit anderen, die ebenfalls Reste freier Affinität besitzen, zu lockeren (Additions-) Verbindungen zu vereinigen. Schon Kekulé hat, wie mitgeteilt, angenommen, daß bei der chemischen Umsetzung zweier Verbindungen diese sich zuerst zu einer Additionsverbindung vereinigen, die dann sekundär nach einer anderen Richtung wieder zerfällt. So stellt sich auch E. Fischer vor, daß bei einem Substitutionsvorgang nicht sofort die eine Grnppe durch die andere ersetzt wird, sondern daß die einwirkenden Verbindungen sich zuerst zu Additionsverbindungen vereinigen. Wenn nun solche Additionsverbindungen zerfallen, so findet nach E. Eischer eine neue sterische Anordnung der Substituenten am Kohlenstoff statt. Dabei kann der neue Substituent entweder an die gleiche Stelle treten, die die ersetzte Gruppe inne hatte, oder an eine andere Stelle. Tritt er an eine andere Stelle, so haben wir beim asymmetrischen Kohlenstoffatom eine Waldensche Umkehrung. Findet aber teils Neuanordnung der Substituenten, teils ein Verweilen am alten Orte statt, so ist Race-

misierung die Folge, und je nach der Art der Substituenten wird diese Racemisierung partiell oder vollständig sein.

Um diesen Prozeß auch bildlich klar zu machen, benutzt Emil Fischer ein bewegliches Modell. Als Kohlenstoffatom dient eine kleine Holzkugel, die mit Kratzbürsten überzogen ist. Als Substituenten dienen verschieden gefärbte Celluloidkugeln. Sie sind durch einen Holzstift auf einer Korkplatte befestigt, die ebenfalls mit Kratzbürsten versehen ist. Dadurch lassen sich die Substituenten an jeder Stelle des Kohlenstoffatoms bequem ansetzen und wieder ablösen. In Fig. 2 I ist das geschehen. Aber außer den Substituenten 1, 2, 3, 4 ist auch noch ein System angeheftet, dessen Einzelheiten aus Fig. 2 II ersichtlich sind. Eine halbkugelige Korkplatte mit Kratzbürsten ist durch einen Holzstab

I

Fig. 2.



mit einer Winkelplatte verbunden, die auf den Winkelflächen ebenfalls Kratzbürsten angeheftet hat. Dies Modell dient zur Demonstration der Additionsverbindungen, die, wie oben ausgeführt, die Vorläufer der Substitutionsverbindungen sind. Die Gruppen 1, 2, 3, 4 mögen bei dem Beispiel der Einwirkung von Ammoniak auf α-Brompropionsäure, das E. Fischer gibt, die Substituenten H, Br, CH_3 und $COONH_4$ darstellen. Ammoniak addiert sich nun, und in E. Fischers Modell stellen die Substituenten 5 und 6 H und NH_2 dar, wie sie durch das Nebenvalenzmodell zu den Substituenten 1, 2, 3, 4 zugetreten sind. In Fig. I liegt die Additionsverbindung

$$[CH_3 . CH(Br) . COONH_4]H . NH_2$$

fertig gebildet vor. Diese Verbindung zersetzt sich dann, indem Halogen abgelöst wird, und nun kann NH_2 entweder an seine

Stelle treten oder es tritt einer der drei anderen Substituenten an den Ort, wo das Halogen saß und überläßt dafür seinen Platz dem Amid. Im ersteren Falle bleibt die Konfiguration dieselbe wie vorher, im letzteren findet die Waldensche Umkehrung statt. Wenn aber beide Prozesse gleichzeitig vor sich gehen, so erfolgt teilweise oder vollständige Racemisierung.

Nun wies Emil Fischer weiter darauf hin, daß auch der Übergang einer ungesättigten Verbindung in eine gesättigte z. B. die Addition von Brom an Fumarsäure usw., in sterischer Hinsicht als eine Art von Substitutionsprozeß betrachtet werden kann. Denn es werden dabei zwei andere Atome oder Atomgruppen an doppelt gebundene Kohlenstoffatome addiert, wobei as-Kohlenstoffatome entstehen. Auch hierbei können Konfigurationsänderungen eintreten[1]), und Emil Fischer zeigte, daß sie keine Ausnahmen von der Regel sind und daß diese Konfigurationsänderungen auch nicht durch eine spezifische Wirkung der Halogene bedingt sein können. Seine Betrachtungen über den Mechanismus des Substitutionsprozesses können also auch auf solche Reaktionen angewendet werden.

Beim Ausbau seiner theoretischen Ansichten kam Alfred Werner fast gleichzeitig mit Emil Fischer auf anderem Wege zu einer ganz ähnlichen Auffassung über den Substitutionsprozeß[2]). A. Werner fand bei seinen eingehenden Untersuchungen über die Konfigurationsformen von stereoisomeren Kobaltiaken, daß bei Substitutions-, Einlagerungs- und Verdrängungsreaktionen recht häufig Konfigurationsänderungen in dem Sinne eintreten, daß die neu in das komplexe Radikal eintretenden Gruppen nicht die räumlichen Stellungen der ausgetretenen Gruppen einnehmen. Man könnte nun annehmen, daß diese Vorgänge mit Umlagerungen verknüpft sind, die zu stabileren Formen der Stereoisomeren führen. Dem widersprechen aber die Tatsachen.

Zum näheren Verständnis des folgenden sei zu den Ausführungen über die Wernersche Theorie (S. 107 u. 125) noch folgendes nachgetragen: Denkt man sich an ein Zentralatom andere Atome durch Haupt- oder Nebenvalenzen (vgl. S. 358) gebunden, so können aus räumlichen Gründen nur eine beschränkte Anzahl der

[1]) E. Fischer, Lieb. Ann. **381**, 123 (1911) und **386**, 376 (1912). S. auch Michael, Journ. f. prakt. Chem. **38**, 6 (1888); **40**, 29 (1889); **43**, 587 (1891); **46**, 209, 381 (1892); **52**, 289 (1895); **75**, 105 (1907). — [2]) Ber. **44**, 873 (1912).

gebundenen Atome das Zentralatom berühren, d. h. in direkter Bindung mit ihm vereinigt sein. Den Raum, den diese direkt mit dem Zentralatom verbundenen Atome einnehmen, nennt man die erste Sphäre des Zentralatoms. Die Atome dieser ersten Sphäre können sich dann ihrerseits wieder mit anderen Atomen verbinden, welch letztere sich dann mit Rücksicht auf das Zentralatom in einer zweiten Sphäre befinden. Die Zahl der Atome, die in der ersten Sphäre gelagert sein können, nennt Werner die „Koordinationszahl". Der Kohlenstoff hat die maximale Koordinationszahl 4.

Aus dem Studium der Erscheinungen bei den stereoisomeren Kobaltverbindungen ergaben sich nun folgende Schlüsse:

1. Das Zentrumatom der komplexen Radikale übt auf außerhalb der ersten Sphäre befindliche Gruppen eine anziehende Wirkung aus, welche diese Gruppen in die erste Sphäre einzubeziehen strebt.

2. Die Größe dieser Anziehung ist von der Natur der Gruppen abhängig.

3. Da sich die anziehende Kraft des Zentrumatoms auf außenstehende Gruppen nach einer bestimmten Raumrichtung betätigen wird, so muß dadurch der Platz in der ersten Sphäre bestimmt werden, den die eintretende Gruppe besetzen wird.

4. Der Eintritt einer neuen Gruppe in die erste Sphäre einer koordinativ gesättigten Verbindung kann nur erfolgen, wenn irgend eine andere Gruppe aus dieser Sphäre austritt. Naturgemäß wird diejenige Gruppe hinausgeschoben, die am schwächsten gebunden ist, und zwar unabhängig von der Stellung, die sie in bezug auf die eintretende Gruppe einnimmt.

A. Werner fand aber weiter, daß bei dem Schema einer Substitutionsreaktion:

$$AX + BY = AY + BX$$

intermediär sehr häufig Additionsverbindungen von AX und BY entstehen, die zuweilen recht beständig sind. Diese Additionsverbindungen zerfallen dann nach obigem allgemeinen Reaktionsschema.

So kommt A. Werner auf Grund einer lückenlosen experimentellen Grundlage bei den stereoisomeren Kobaltiaken dazu, den Vorgang bei den Substitutionsreaktionen in drei Phasen zu zerlegen:

1. Bildung von Additionsverbindungen, die eine Lockerung der später austretenden Gruppe vermitteln[1]).

2. Anziehung von außerhalb der ersten Sphäre befindlichen Gruppen durch das Zentrumatom und Eintritt dieser Gruppen in die erste Sphäre.

3. Austritt einer in der ersten Sphäre koordinativ geketteten Gruppe.

Diese auf Grund seiner Theorie bei unorganischen Verbindungen gewonnenen Anschauungen über die Substitution überträgt A. Werner dann auf die organischen Verbindungen. Die Umsetzung eines Alkohols mit Halogenwasserstoff, die wir z. B. durch folgende Substitutionsgleichung:

$$R_3COH + HHal. = R_3C.Hal. + H_2O$$

ausdrücken, zerlegt Werner in folgende Einzelstadien:

$$R_3C.OH + HHal. = [R_3COH_2]Hal.$$
$$[R_3COH_2]Hal. = R_3CHal. + H_2O.$$

Der räumliche Ort, an den sich bei Umsetzungen organischer Verbindungen der eintretende Substituent begibt, ist nur abhängig von der Richtung, nach der der Kohlenstoff als Zentrumatom seine anziehende Wirkung ausübt, nicht aber von der Stellung der substituierten Gruppe. So kann unter günstigen Umständen bei Körpern mit as-Kohlenstoffatom aus einem d-Alkohol ein l-Halogenid, aus einem l-Alkohol ein d-Halogenid und umgekehrt werden. Kurz, die Waldensche Umkehrung erscheint auch hier wie bei E. Fischer als die Folge normal verlaufender Reaktionen und nicht als abnorme Erscheinung.

VII.

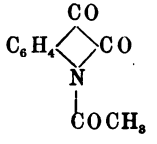
Tautomerie (Gleichgewichtsisomerie[2]) und Desmotropie.

Im Laufe der Entwickelung der Strukturchemie hatte es sich als Regel ergeben, daß jeder reinen organischen Verbindung eine ganz bestimmte Anordnung der Atome entspricht. Diese Gruppierung konnte nur durch eine Strukturformel ausgedrückt werden, vorausgesetzt, daß keine Stereoisomerie möglich war. Einem reinen Körper entsprach somit im allgemeinen eine einzige

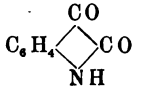
[1]) Vgl. neuerdings W. Manchot, Lieb. Ann. 387, 257 (1912). — [2]) Siehe Schaum, Ebend. 300, 205 (1898).

Konstitutionsformel und diese Formel mußte sämtlichen Reaktionen des Körpers Rechnung tragen. Zu Anfang der achtziger Jahre lernte man indessen vereinzelte Ausnahmen von dieser Regel kennen.

A. v. Baeyer und Oekonomides[1]) fanden 1882, daß das Isatin, $C_8H_5O_2N$, beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat lieferte, in dem die Acetylgruppe am Stickstoff sitzt. Sowohl Spaltung als auch Synthese machten es unzweifelhaft, daß das Acetylisatin die Formel:

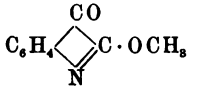


besitzt. Dem Isatin hätte danach die Formel:

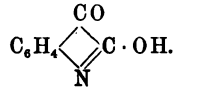


zukommen müssen.

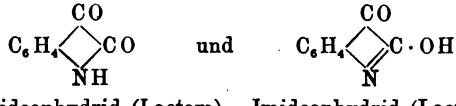
Nun lieferte aber das Silbersalz des Isatins mit Jodmethyl einen Methyläther, dem ebenso unzweifelhaft die Formel:



zukam. Danach hätte das Isatin die Formel:



Nach allen bisherigen Erfahrungen war zu erwarten, daß den zwei Formeln:



Amidoanhydrid (Lactam) Imidoanhydrid (Lactim)

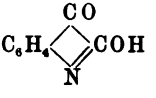
zwei verschiedene chemische Individuen entsprechen müssen, die man aus obigen Derivaten durch Ersatz von Acetyl einerseits und Methyl andererseits durch Wasserstoff erhalten mußte. Als

[1]) Ber. **15**, 2093 (1882); **16**, 2193 (1883).

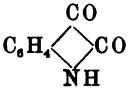
man diesen Ersatz vornahm, resultierte indessen ein und dasselbe chemische Individuum, nämlich Isatin. Damit war erwiesen, daß ein und derselbe Körper (das Isatin) nach zwei untereinander verschiedenen, aber isomeren Formeln (Lactam- und Lactimformel) Derivate zu bilden vermag, daß ein Körper somit eine Doppelnatur besitzen kann.

Weiter fanden Baeyer und seine Schüler, daß diese Eigenschaft des Isatins durch das eine außerhalb des Benzolkernes befindliche Wasserstoffatom verursacht werde. Sobald dies Wasserstoffatom durch andere Substituenten ersetzt wurde, blieb die Erscheinung aus.

Auf Grund seiner Versuche kam Baeyer zu der Überzeugung, daß dem Isatin die Lactimformel:



zukomme und nahm an, daß es sich bei gewissen Reaktionen in die isomere Lactamform:

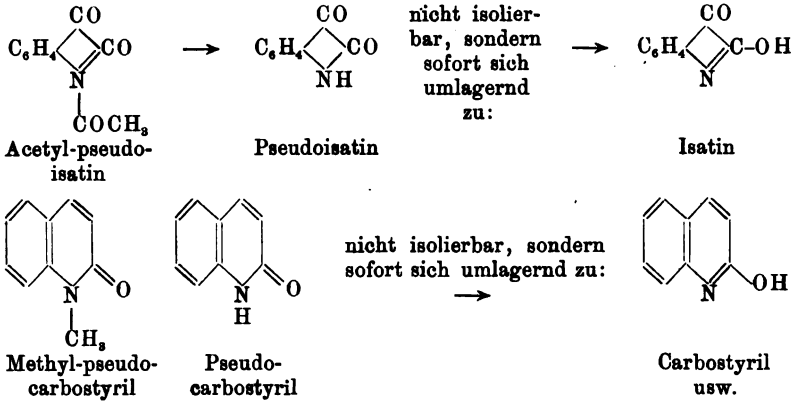


umwandle und dann nach dieser Derivate bilde. Diese isomere, nicht isolierbare, also unbeständige Form nannte Baeyer Pseudoform.

Ähnliche Beobachtungen machten Baeyer und Comstock [1]) beim Oxindol, von Pechmann bei der Oxynikotinsäure [2]), A. Hantzsch beim Methylpseudolutidostyril [3]), Knorr und Antrik beim γ-Oxychinaldin [4]), P. Friedländer und Weinberg beim Carbostyril [5]). Im ganzen hielt man sich zunächst an Baeyers Nomenklaturvorschlag und nannte Pseudoformen die Grundkörper jener abnormalen Derivate, wie Acetylisatin usw. Dabei war man der Ansicht, daß die Pseudoformen für einen Augenblick entstehen, wenn man sie aus ihren Derivaten erzeugt, daß sie sich aber sofort in die normale Form umlagern:

---

[1]) Ber. 16, 1704, 2188 (1883). — [2]) Ber. 17, 317, 2387 (1884). — [3]) Ber. 17, 1026, 2903 (1884). — [4]) Ber. 17, 2873 (1884). — [5]) Ber. 18, 1528 (1885).



Eine von dieser verschiedene Ansicht entwickelte alsbald Conrad Laar[1]).

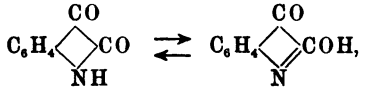
Während Baeyer angenommen hatte, daß z. B. dem Isatin nur eine der beiden in Betracht kommenden Konstitutionsformeln zukommen kann, stellt Laar die Hypothese auf, daß für eine und dieselbe Verbindung mehrere Strukturformeln gelten können. Alle besprochenen Erscheinungen beruhen darauf, daß ein Wasserstoffatom fortwährend seinen Platz wechselt, womit bei den anderen Atomen ein Bindungswechsel verknüpft ist.

Bekanntlich nimmt man in der kinetischen Gastheorie an, daß nicht nur die Moleküle als solche, sondern daß auch die Atome in den Molekülen Bewegungen ausführen. Da im Lichte jener Anschauungen das Wasserstoffatom die relativ größte mittlere Geschwindigkeit hat, so muß es sich im allgemeinen auch am lebhaftesten bewegen können. „Zu eigentlichen Schwingungen wird es allerdings vielleicht nur bei den Gasmolekülen kommen, während in anderen Aggregatzuständen infolge unausgesetzten Zusammentreffens mit anderen Molekülen eine ziemlich unregelmäßige Hin- und Herverschiebung resultieren wird[2])." Nun kann man sich vorstellen, daß in gewissen Fällen diese Hin- und Herverschiebung eine regelmäßige, gewissermaßen pendelartige wird, so daß das Molekül sich zwischen zwei Atomgruppierungen

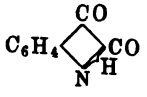
[1]) Ber. 18, 648 (1885); 19, 730 (1885). Vgl. auch Kekulés Oszillationshypothese beim Benzol, Lieb. Ann. 162, 77 (1872); ferner Butlerow, ebend. 189, 77 (1876); Erlenmeyer, Ber. 13, 309 (1880); 14, 320 (1881); Knorr, Lieb. Ann. 279, 212 (1894). — [2]) Ber. 19, 732 (1886).

periodisch hin- und herbewegt. Diese zwei Atomgruppierungen würden gewissermaßen die entgegengesetzten Grenzzustände intramolekularer Atombewegung darstellen.

Beim Isatin z. B. würden diese Grenzzustände dargestellt werden durch unsere bekannten Formeln:



und man kann danach dem Isatin jede dieser beiden Formeln oder auch die folgende zuschreiben:



Die Konstitution eines Körpers mit solcher Atombewegung müßte eine fortwährend zwischen zwei Extremen wechselnde sein und die Verbindung könnte je nach den Reaktionsbedingungen sowohl nach der einen, wie nach der anderen Formel Derivate bilden.

Solche Formeln bezeichnen also nach C. Laar nicht isomere, sondern identische Körper, und um die Eigenart solcher zwischen mehreren Konstitutionsformeln hin- und herschwingende Bewegungszustände von anderen hervorzuheben, bezeichnet C. Laar sie mit dem Worte Tautomerie[1]).

Laar sammelte die Fälle, wo Tautomerie stattfindet und ordnete sie systematisch nach den Typen der sogenannten Dyaden und Triaden. Es zeigte sich, daß besonders Verbindungen mit den Atomgruppierungen:

die Erscheinung der Tautomerie häufig zeigen.

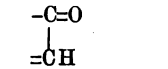
Seitdem hat sich das Wort Tautomerie in der organischen Chemie eingebürgert und wird noch heute auf die Erscheinung angewendet, daß eine und dieselbe chemische Verbindung im Sinne mehrerer Formeln Derivate bildet. Freilich war die Mehrzahl der Chemiker nicht einverstanden mit Laars Annahme, daß tautomere Substanzen sich dauernd in einem schwingungsartigen

[1]) Von *ταὐτό*, dasselbe und *μέρος* Teil.

Umwandlungsprozeß befinden und überhaupt keine eindeutige Konstitution besitzen sollten. Vielmehr bildete sich im Anschluß an Baeyers Auffassung die Ansicht weiter, daß bei solchen Verbindungen eine eindeutige, ganz bestimmte Konstitution vorliegt. Bei gewissen Reaktionen geht aber die dieser Konstitution entsprechende Atomgruppierung durch einen Bindungswechsel, der durch eine Platzverschiebung eines Wasserstoffatoms verursacht ist, in eine isomere Atomgruppierung über. Um diese Auffassung auch durch ein passendes Wort von der Laars zu unterscheiden, schlug P. Jacobson [1]) vor, solche Erscheinungen mit dem Worte Desmotropie [2]) zu bezeichnen [3]).

A. Hantzsch und F. Hermann [4]) hielten es dann für zweckmäßig, beide Wörter beizubehalten. Mit dem Worte Tautomerie solle man die Erscheinung bezeichnen, daß eine chemische Verbindung bei gewissen Reaktionen jene Doppelnatur zeigt. Sei aber wirklich Bindungswechsel eingetreten, so wäre die Tautomerie in Desmotropie übergegangen. Danach verhalten sich die Konstitutionsformeln, die verschiedenen desmotropen Zuständen entsprechen, zueinander wie die Formeln isomerer Körper. Im Gegensatz zur Isomerie ist es aber das charakteristische Merkmal der Desmotropie, daß unter bestimmten physikalischen Bedingungen nur ein einziger der desmotropen Zustände, wenigstens für den festen Aggregatzustand, stabil erscheint. Der andere desmotrope Zustand soll dann unter veränderten physikalischen Bedingungen existenzfähig sein.

Da gelang es im Jahre 1896 der vollendeten Experimentierkunst von L. Claisen [5]), W. Wislicenus [6]) u. a. bei einer Anzahl von Körpern, die nach desmotropen Formeln reagieren, je zwei Isomere zu isolieren, die sich durch die Atomgruppierungen:

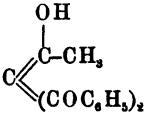


unterscheiden und die unter gewöhnlichen Bedingungen nebeneinander zu existieren vermögen. In der Tat zeigte

[1]) Ber. **20**, 1732 (1887); **21**, 2628 (1888). — [2]) Abgeleitet von δεσμός = Band, Bindung und τρέπειν = verändern. — [3]) A. Michael nennt Merotropie die Erscheinung, daß ein Körper von bestimmter Konstitutionsformel Derivate nach einer isomeren Konstitutionsformel bildet. Siehe Ann. **363**, 20 (1908). — [4]) Ber. **20**, 2802 (1887). — [5]) Lieb. Ann. **291**, 25 (1896). — [6]) Ebend., S. 147 ff.

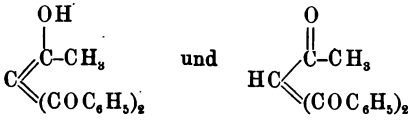
es sich, daß solche Verbindungen sich oft leicht gegenseitig ineinander umzuwandeln vermögen. Einige Beispiele mögen das erläutern.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des Benzoylacetons hatte Claisen einen Körper erhalten, dem nach seinem chemischen Verhalten die Formel:



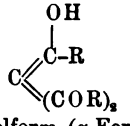
zukam. Diese Verbindung schmolz bei 101 bis 102°, zersetzte Alkalicarbonate in der Kälte und gab in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine Rotfärbung. Als dieser stark saure Körper vom Schmelzpunkt 101 bis 102° nun auf 80 bis 90° erhitzt oder aus heißem, verdünntem Alkohol umkristallisiert wurde, ging er in einen anderen vom Schmelzpunkt 107 bis 110° über. Dieser Körper hatte dieselbe chemische Zusammensetzung und Molekulargröße wie das Ausgangsmaterial, zeigte aber veränderte chemische Eigenschaften, die mit der Formel: $HC(COC_6H_5)_3$ im Einklang standen. Während der Körper vom Schmelzpunkt 101 bis 102° eine starke Säure war, die sich schon in der Kälte in Alkalicarbonat löste, erwies sich das beim Erwärmen entstandene Isomere vom Schmelzpunkt 107 bis 110° als eine neutrale Verbindung, die zunächst nicht mit Alkalicarbonat, ja nicht einmal mit kaustischem Kali reagierte. Bei längerer Berührung mit Alkalien ging dieser Körper freilich in Lösung, aber als diese Lösung wieder angesäuert wurde, schied sich nicht mehr der neutrale Körper vom Schmelzpunkt 107 bis 110° ab, sondern der isomere, saure vom Schmelzpunkt 101 bis 102°. Durch diese Reaktionen: Erhitzen oder Umkristallisieren aus heißem Alkohol einerseits und Lösen in Alkali und Wiederausfällen mit Säure andererseits, kann man die beiden Isomeren beliebig oft gegenseitig ineinander überführen.

Damit war gezeigt, daß Körper mit desmotropen Formeln:



hergestellt werden können, daß sie unter gewöhnlichen Umständen ganz gut nebeneinander existenzfähig sind, sich aber leicht gegenseitig ineinander verwandeln lassen.

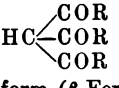
Noch in mehreren Fällen gelang es Claisen, bei ähnlich konstituierten Verbindungen analoge, leicht ineinander verwandelbare Isomere darzustellen und es ergaben sich dabei ganz typische Unterschiede im Verhalten dieser Körper. Die Verbindungen, welche eine Hydroxylgruppe enthalten, nannte er Enolformen, die anderen Ketoformen. Allgemein galt dann folgendes:



Enolform (α-Form)

stark sauer, in Alkalicarbonaten unter Aufbrausen löslich.

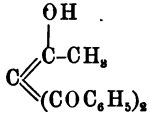
Gibt mit Eisenchlorid Färbungen. Kuppelt direkt mit Diazobenzol [1]).



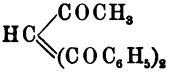
Ketoform (β-Form)

neutral, in Alkalicarbonaten unlöslich und erst bei längerer Berührung mit kalten Alkalien unter Übergang in die Enolform löslich. Rasch erfolgt dieser Übergang in die Enolform beim Erwärmen mit Alkalien oder beim Behandeln mit Natriumalkoholat. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Kuppelt nicht mit Diazobenzol.

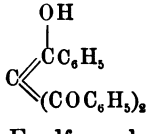
Nun erwiesen sich freilich die verschieden substituierten Verbindungen obiger Formeln von ganz verschiedener Beständigkeit, je nachdem R Phenyl oder Methyl bedeutete. Bei den Verbindungen:



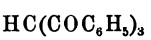
und



waren freilich beide Isomere längere Zeit nebeneinander beständig und die Enolform lagerte sich in festem Zustande bei Zimmertemperatur erst nach Wochen allmählich in die Ketoform um. Bei den Verbindungen:



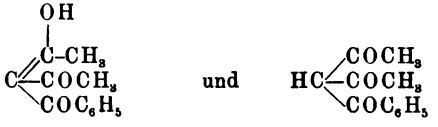
und



ist aber die Enolformel bereits so labil, daß es besonderer Kunstgriffe bedurfte, um sie zu isolieren, und zudem lagerte sie

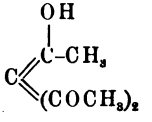
[1]) Vgl. Dimroth und M. Hartmann, Ber. **41**, 4012 (1908).

sich in festem Zustande bei Zimmertemperatur bereits im Laufe von zwei Tagen in die Ketoform um. Von den Verbindungen der Formeln:



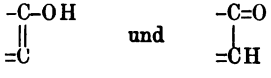
und

sowie



und $HC(COCH_3)_3$

gelang es, bisher überhaupt nur die Enolform zu isolieren, die Ketoformen sind bei Zimmertemperatur überhaupt nicht existenzfähig. Es sind somit die substituierenden Radikale bei den Atomgruppierungen



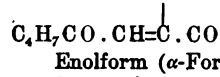
von wesentlichstem Einfluß darauf, ob das Substitutionsprodukt in der Keto- oder in der Enolform oder in beiden existenzfähig ist. Ordnet man die oben besprochenen Verbindungen in eine Reihe:

$$CHA_3 \qquad CHA_2B \qquad CHAB_2 \qquad CHB_3,$$

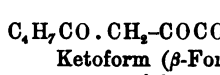
wobei A = Acetyl-, B = Benzoyl- bedeuten möge, so sind die zwei ersten Glieder nur in der Enolform beständig. Beim dritten existieren Keto- und Enolform längere Zeit nebeneinander, beim vierten ist die Enolform zwar noch darstellbar, aber bereits sehr leicht zersetzlich. Von links nach rechts findet somit eine stetige Abnahme in der Beständigkeit der Enolform statt. Nimmt man an, daß Acetyl- negativer ist als Benzoyl-, so kann man sagen: „Die Neigung zur Bildung der Enolform tritt desto leichter hervor, je negativer oder je zahlreicher die mit dem Methankohlenstoffatom verbundenen Acylreste sind“ [1]). Nach neueren Untersuchungen von Michael und Smith [Ann. **363**, 24 u. f. (1908)] ist dieser Satz indessen nicht richtig; es war ja auch von vornherein unwahrscheinlich, das Acetyl negativer als Benzoyl ist. Über eine andere Erklärung obiger Erscheinungen s. Michael, l. c.

[1]) Claisen, Lieb. Ann. **321**, 37 (1896).

Auch den Mesityloxydoxalester $(CH_3)_2C{=}CH.CO.CH_2.CO.COOC_2H_5$ erhielt Claisen[1]) in zwei Modifikationen, die sich wechselseitig äußerst leicht ineinander verwandeln lassen:

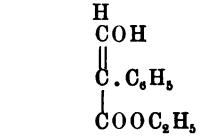


Enolform (α-Form)
über 100° beständig.
Gibt mit Eisenchlorid eine Rotfärbung.

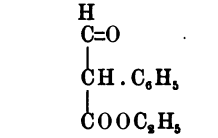


Ketoform (β-Form)
unter 100° beständig.
Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Schon 1887 hatte W. Wislicenus[2]) gefunden, daß bei der Kondensation von Phenylessigester mit Ameisensäureester ein Formylphenylessigester entsteht, der in zwei isomeren Formen aufzutreten vermag, die wechselseitig leicht ineinander übergehen können. Die weitere Untersuchung[3]) machte es dann sehr wahrscheinlich, daß auch hier Strukturisomere der Keto- und Enolform vorliegen:



Enol-(α-)Form.
Flüssig. Siedepunkt = 135° (15 mm).
Gibt blauviolette Färbung mit Eisenchlorid usw.

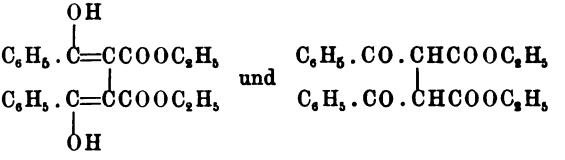


Keto-(β-)Form (eigentl. Aldoform).
Fest. Schmelzpunkt etwa 70°, dabei Umwandlung in den α-Ester.
Gibt keine Färbung mit Eisenchlorid usw.

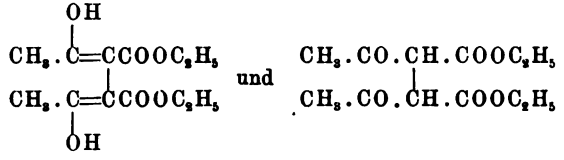
Freilich ganz so einfach wie bei den Triacylmethanen liegen hier die Verhältnisse nicht mehr und gewisse Abnormitäten treten auf. So löst sich hier die β-Form leichter in Soda auf wie die α-Form, während sonst die β-Form neutral ist und nur die α-Form sauren Charakter zeigt. Da hier beide Formen sauren Charakter zeigen, erstreckt sich die Desmotropie auch auf die Salze.

Kurz nach den Veröffentlichungen von Claisen und W. Wislicenus trat L. Knorr mit „Studien über Tautomerie“[4]) hervor, die auch eine wesentliche Klärung der Nomenklaturfrage einleiteten. Beim Studium des Dibenzoyl- und Diacetylbernsteinsäureesters hatten sich höchst verwickelte Isomerieverhältnisse ergeben. Neben stereoisomeren wurden strukturisomere Formen der Konstitution:

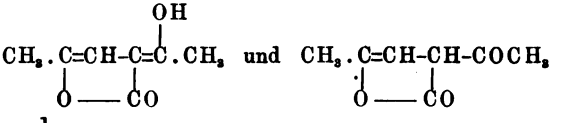
[1]) Claisen, Lieb. Ann. **321**, 37 (1896). — [2]) Ber. **20**, 2933 (1887). — [3]) Ber. **28**, 767 (1895); Lieb. Ann. **291**, 147 (1896); **312**, 34 (1900). — [4]) Lieb. Ann. **293**, 70 (1896); **303**, 133 (1898); **306**, 332 (1899).



sowie

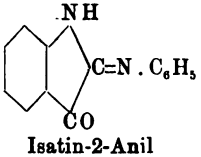


erhalten, die wechselseitig ineinander überführbar waren. Auch zwei analoge Acetylangelikalactone konnten in reziprok umwandelbaren Enol- und Ketoformen:

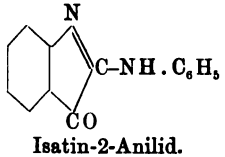


erhalten werden.

Bald mehrten sich die Fälle solcher leicht ineinander verwandelbarer Isomeren. Bis vor kurzem war es nicht gelungen, in der Isatinreihe desmotrope Formen zu isolieren. Neuerdings ist dies aber R. Pummerer[1]) geglückt. Er konnte das von Sandmeyer entdeckte Isatin-2-Anil in zwei desmotropen, leicht ineinander übergehenden Formen darstellen:

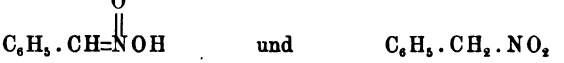


Isatin-2-Anil



Isatin-2-Anilid.

Ersteres (die Laktamform) bildet gelbbraune Blätter, letzteres (die Laktimform) violette Prismen. Durch Lösungsmittel usw. verwandeln sich die Desmotropen ineinander. Auf A. Hantzschs und O. W. Schultzes Entdeckung der Desmotropie beim Phenylnitromethan[2]):

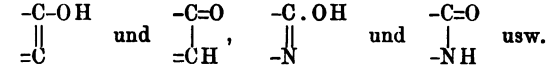


werden wir später ausführlich zu sprechen kommen.

---

[1]) Ber. **44**, 338 (1911). — [2]) Ber. **29**, 699 und 2251 (1896).

In vielen Fällen war es somit geglückt, Strukturisomere darzustellen, die sich durch die Atomgruppierungen:



unterscheiden, und in der Tat zeigten fast alle derartigen Isomeren eine leichte wechselseitige Verwandelbarkeit. Nach C. Laar sollten zwei solche Formeln nur Endphasen der Atombewegung ein und derselben Substanz sein, und nun zeigte es sich in einer ganzen Anzahl von Fällen, daß zwei Strukturformeln dieser Art auch zwei besondere Substanzen entsprechen können, die freilich meist durch die Möglichkeit wechselseitiger Umwandlung zueinander in Beziehung stehen. Damit hatten Baeyers labile sogenannte Pseudoformen reale Existenz erhalten. Um der Pietät Rechnung zu tragen und die Erinnerung an eine Hypothese, die wenig Wahrscheinlichkeit hatte, mit dem Worte auszumerzen, schlug Claisen vor, die Erscheinung, daß ein Körper, ohne selbst in zwei Formen aufzutreten, zwei oder auch mehr Klassen von Derivaten bildet, durch das Wort „Pseudomerie", statt durch den Ausdruck „Tautomerie" zu bezeichnen. Dabei sollte zwischen „relativer" und „absoluter" Pseudomerie unterschieden werden. „Absolut pseudomer würde man Substanzen nennen, welche überhaupt nur in einer Form bekannt sind, relativ pseudomer solche, bei denen unter bestimmten Bedingungen auch die andere Form existenzfähig ist" [1]). v. Pechmann [2]) bezeichnete als „funktionelle Tautomerie" Fälle, bei denen die beiden Formen verschiedene Struktur haben, wie Lactime und Lactame, Enole und Ketone, weil hier beide tautomere Formen verschiedene Funktionen, z. B. sauren und neutralen Charakter haben. Wenn sich aber beide Formen von Körpern gleicher Struktur (Amidinen, Diazoamidoverbindungen) ableiten, so sprach er von „virtueller Tautomerie".

Diese Vorschläge haben sich indessen nicht durchgesetzt und die heutige Nomenklatur ist aus Vorschlägen entstanden, die L. Knorr im Anschluß an seine oben erwähnten „Studien über Tautomerie" gemacht hat. Er behält zunächst die Ausdrücke „Desmotropie" und „Tautomerie" bei.

---

[1]) Lieb. Ann. 291, 46 (1896). — [2]) Ber. 28, 876 (1895).

Desmotropie liegt in solchen realisierten Fällen von Strukturisomerie vor, bei denen die Isomeren unter Wanderung eines Wasserstoffatoms und gleichzeitiger Verschiebung einer Doppelbindung leicht wechselseitig ineinander übergehen.

Die Desmotropie setzt somit voraus, daß sich die Strukturisomeren (z. B. Keto- und Enolformen) einzeln darstellen und daß sie sich wechselseitig ineinander verwandeln lassen.

Desmotrop sind somit jene Enol- und Ketoformen von Triacylmethanen, Mesityloxydoxalester, Formylphenylessigester usw., von denen oben die Rede war.

Läßt sich die Desmotropie bei solchen Substanzen nicht realisieren, d. h. ist von den einzelnen Strukturisomeren nur eines darstellbar (das andere nur in Derivaten), so spricht man von „Tautomerie". Bei der Tautomerie ist Desmotropie vorläufig nicht realisierbar. Nach wie vor bezeichnet somit Tautomerie die Erscheinung, daß ein und derselbe Körper im Sinne mehrerer isomerer Strukturformeln zu reagieren vermag.

Aber diese beiden Begriffe vermögen allen Verhältnissen noch nicht Rechnung zu tragen, alle Erscheinungen noch nicht zu umfassen. Das Studium der wechselseitigen Umwandlung von Keto- in Enolform machte vielmehr eine weitere Differenzierung des Begriffes Tautomerie nötig.

Von den Isomeren, die sich durch die Atomgruppierung:

unterscheiden [1]), ist fast immer eines weniger beständig als das andere und lagert sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger rasch in die isomere Form um:

geht z. B. erst im Laufe mehrerer Wochen,

bereits nach wenigen Tagen in die Ketoform über usw.

[1]) Über die Konstitutionsbestimmung desmotroper Substanzen auf physikalischem und chemischem Wege vgl. W. Wislicenus: „Über Tautomerie". Ahrens, Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge 2, 232 (1898).

Bei erhöhter Temperatur erfolgt eine solche Umlagerung rascher und

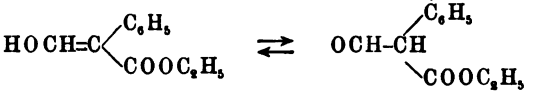
$$CH_3.\overset{OH}{\overset{|}{C}}=C(COC_6H_5)_2$$

z. B. braucht bei 90° statt mehrerer Wochen nur wenige Minuten zur Umlagerung in die Ketoform.

Analoge Umwandlungen beobachteten aber Claisen und W. Wislicenus, Kurt H. Meyer, L. Knorr u. a. in Lösungen organischer Lösungsmittel, und sie haben diese Verhältnisse denn auch bereits quantitativ zu verfolgen gesucht.

Bekanntlich geben die Enolformen desmotroper Verbindungen mit Eisenchlorid Färbungen, die Ketoformen aber nicht. W. Wislicenus fand nun beim Formylphenylessigester, daß gleiche Volumina von Lösungen verschiedener Konzentration durch dieselbe, aber kleine Menge von Eisenchlorid desto intensiver gefärbt wird, je höher die Konzentration der Enolform ist. Nun zeigte sich in alkoholischer Lösung folgendes: Es wurde sowohl die reine Enol- wie die reine Ketoform in gleichen Mengen im gleichen Volum Alkohol gelöst. Anfangs zeigte die Lösung der Enolform eine sehr intensive, die der Ketoform keine Färbung mit Eisenchlorid. Bald aber wurde die Intensität der Eisenchloridreaktion bei der Enollösung geringer, während die anfangs kaum gefärbte, mit Eisenchlorid versetzte Lösung der Ketoform sich allmählich immer stärker färbte. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit waren die Intensitäten der Färbung beider Lösungen durchaus gleich. Man schloß aus dieser Erscheinung, daß in alkoholischer Lösung die reine Enolform sich zum Teil in die Ketoform verwandelt und umgekehrt, und daß dieser Umwandlungsprozeß in beiden Lösungen zu einem Gemisch führt, welches beide Desmotrope im gleichen konstanten Verhältnis enthält. Beim Studium dieser Erscheinungen hat es sich gezeigt, daß die Natur der Lösungsmittel, die Temperatur und die Konzentration hierbei von wesentlichstem Einfluß sind. Aus gewissen Lösungsmitteln können auch die labilen Isomeren selbst in der Wärme unverändert umkristallisiert werden und in solchen Lösungen befindet sich in bestimmten Temperaturgrenzen stets nur eine Form. Die Lösungen in anderen Lösungsmitteln enthalten aber ein Gemisch, in dem beide Formen sich bei gleicher Temperatur stets in ganz

konstantem Verhältnis befinden. Dies weist darauf hin, daß bei dem Prozeß der Lösung in solchen Fällen eine umkehrbare Reaktion:



stattfindet, die schließlich zu einem Gleichgewichtszustand führt. Dies Gleichgewicht verschiebt sich mit der Temperatur, aber für jede Temperatur existiert ein konstantes Gleichgewichtsverhältnis. Außer der Temperatur war bei demselben Lösungsmittel auch noch die Konzentration von Einfluß. Beim Formylphenylessigester z. B. verschob sich bei steigender Konzentration der Gleichgewichtszustand zugunsten der Enolform. W. Wislicenus konnte nun auf kolorimetrischem Wege das Verhältnis von Enol- zu Ketoform nach eingetretenem Gleichgewicht annähernd feststellen[1]) und fand, daß Lösungen in Methylalkohol bei Zimmertemperatur fast nur Ketoform, solche in Benzol und Chloroform nur Enolform enthalten, während sich in alkoholischen und ätherischen Lösungen beide Formen im Gleichgewicht vorfinden. Als W. Wislicenus nun die Lösungsmittel nach der Reihenfolge ordnete, wie sie nach eingetretenem Gleichgewicht die Keto- oder Enolform begünstigen, ergab sich das Resultat, daß sie sich im allgemeinen nach ihrer dissoziierenden Kraft ordnen. Darum schloß man auf einen Zusammenhang zwischen dem Dissoziationsvermögen des Lösungsmittels und dem Gleichgewicht desmotroper Körper und, da Dissoziationsvermögen und Dielektrizitätskonstante im allgemeinen parallel gehen, auch zwischen dieser und dem Gleichgewicht. Noch neuerdings fand W. Wislicenus[2]) diesen Zusammenhang für indifferente Kohlenwasserstoffe, Chloroform, Alkohole; aber Untersuchungen von A. Michael und H. Hibbert[3]), O. Dimroth[4]), Kurt H. Meyer[5]) u. a. haben ergeben, daß er in anderen Fällen sicher nicht existiert.

---

[1]) Lieb. Ann. **291**, 179 (1896). Neuere Untersuchungen über die kolorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung von Enolen in allelotropen Gemischen mittels Eisenchlorid s. Kurt H. Meyer, Ber. **44**, 2725 (1911) und L. Knorr, ebend., S. 2772. — [2]) Lieb. Ann. **379**, 249 (1911). — [3]) Ber. **41**, 1080 (1908). — [4]) Lieb. Ann. **377**, 131 (1910). — [5]) Ebend. **380**, 226 (1911).

A. Michael und H. Hibbert wählten Dibenzoylmethan und Diacetbernsteinsäureester, bei denen sich beide Formen leicht und annähernd quantitativ bestimmen lassen und untersuchte sie in Lösungen einer viel größeren Anzahl von organischen Lösungsmitteln als bisher. Ihre diesbezüglichen Resultate faßten sie in folgende Sätze zusammen [1]):

„1. Zwischen Dielektrizitätskonstante bzw. Dissoziationsvermögen, Assoziationsfaktor, Verdampfungswärme, Medialenergie [2]) eines organischen Lösungsmittels und der Isomerisierungsgeschwindigkeit in demselben besteht keine einfache Beziehung.

2. Die Geschwindigkeit und die Grenze der Isomerisierung in einem organischen Lösungsmittel sind voneinander unabhängig; auch letztere steht nicht in einem einfachen Verhältnis zu den obigen physikalischen Konstanten.

3. Das Isomerisierungsvermögen eines organischen Lösungsmittels bildet keine konstante Eigenschaft desselben, sondern ist von der chemischen Natur des betreffenden desmotropen Körpers abhängig. Dieses gilt sowohl von der Richtung, indem das gleiche Solvens bald enolisieren, bald ketisieren kann, als auch von dem relativen Werte dieses Vermögens."

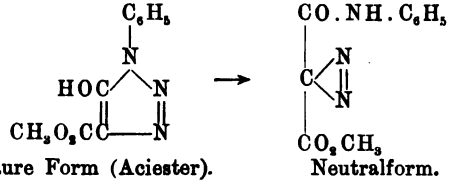
Danach existiert somit kein Zusammenhang zwischen isomerisierender und dielektrischer bzw. dissoziierender Kraft der organischen Lösungsmittel. Auch ist es sehr unwahrscheinlich, daß die elektrolytische Dissoziation die Vorbedingung für den Ersatz von an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff durch ein anderes Radikal ist. Nach Michael kommen bei dem Verlauf desmotroper Umlagerungen in Lösungsmitteln unter anderen sicher chemische Kräfte ins Spiel. Er stellt sich diesen Prozeß so vor, daß sich lockere Komplexverbindungen aus Lösungsmitteln und Gelöstem bilden, wobei ein fortwährender Wechsel zwischen den gebundenen und nicht gebundenen Molekülen des Lösungsmittels vor sich geht. „Ist die Änderung dieses Komplexes, z. B. der Übergang von Keton + Lösungsmittel in Enol + Lösungsmittel, mit Entropiezunahme verknüpft, so helfen die Moleküle des Solvens eine solche Umlagerung zu bewirken. Je nach der Größe der Entropiezunahme, die nach dieser Auffassung durch die sämt-

[1]) Ber. **41**, 1090 (1908). — [2]) Medialenergie nennt Brühl die aggregatspaltende, ionisierende und tautomerisierende Kraft der Lösungsmittel [vgl. Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 42 (1899)].

lichen im Verlauf der Reaktion sich verändernden physikalischen und chemischen Kräfte bestimmt ist, kommt eine größere oder geringere Isomerisierung des Desmotropen in Lösung zustande. Es ist demnach fraglich, ob jemals eine einfache Beziehung zwischen einer einzelnen physikalischen Konstante des Lösungsmittels und seinem Isomerisierungsvermögen ermittelt werden kann [1])."

O. Dimroth und Kurt H. Meyer bringen noch genauere experimentelle Belege dafür, daß Umlagerungsgeschwindigkeiten und Dielektrizitätskonstante nicht parallel gehen. Zweifellos existiert ein Zusammenhang zwischen der Natur des Lösungsmittels und der Umlagerungsgeschwindigkeit, der Desmotropen in diesem Lösungsmittel, er ist aber nicht so einfach, wie man zuerst annahm, sondern komplizierter. Es ist nicht ein Faktor, sondern es sind deren mehrere, aus denen sich der Einfluß des Lösungsmittels auf die Umlagerungsgeschwindigkeit von Desmotropen zusammensetzt und neuerdings ist es O. Dimroth gelungen, einen dieser Faktoren aus dem Komplexe herauszusetzen.

Dimroth bestimmte quantitativ die Umlagerungsgeschwindigkeit der Verbindungen:



Saure Form (Aciester). Neutralform.

in verschiedenen Lösungsmitteln. Aus den erhaltenen Zahlen [2]) und den Zahlen für die Löslichkeit des Aciesters und der Neutralform in dem betreffenden Lösungsmittel, ergab es sich, daß die Geschwindigkeit der Umlagerung des Aciesters in die Neutralform beeinflußt wird von dem Grade der Löslichkeit des Aciesters in dem betreffenden Lösungsmittel. Je größer die Löslichkeit, desto kleiner ist die Umlagerungsgeschwindigkeit. Aber Umlagerungsgeschwindigkeit und Löslichkeit des Aciesters sind nur annähernd umgekehrt proportional. Daneben machen sich noch andere Einflüsse unbekannter Art geltend.

[1]) Ber. 41, 1091 (1908). — [2]) Lieb. Ann. 377, 131 (1911).

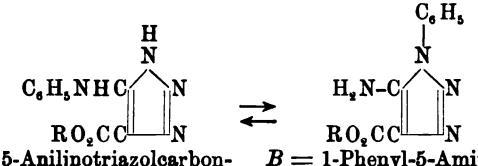
Nun spielen sich in ein und demselben Lösungsmittel bei zwei Desmotropen zwei reziproke Umlagerungen ab, die zu einem Gleichgewichtszustand führen. Darum muß die Wirkung des Lösungsmittels auf den Gleichgewichtszustand betrachtet werden. Hierüber hat sich van 't Hoff bereits in allgemeiner Form geäußert [1]). Er ist der Ansicht, daß sich der Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeitsänderung in zwei Teile zerlegen lasse. Der eine gehöre zu den Kontaktwirkungen und beeinflusse die beiden reziproken Reaktionen gleich. Der zweite Teil wirke verschieden auf die reziproken Reaktionen, sei spezifischer Natur und müsse mit irgend einer Wechselwirkung des Lösungsmittels mit dem reagierenden Körper zusammenhängen. Nach Dimroth ist nun dieser zweite Teil des Einflusses des Lösungsmittels auf das Gleichgewicht abhängig von der Löslichkeit der reagierenden Stoffe in dem betreffenden Lösungsmittel.

Im Anschluß an van 't Hoffs Entwickelungen leitete Dimroth folgende Formel für den Gleichgewichtszustand von Isomeren *A* und *B*, die sich wechselseitig ineinander umlagern, ab:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{L_A}{L_B} \cdot G.$$

Darin bedeuteten C_A und C_B die Konzentrationen der Stoffe *A* und *B*, L_A und L_B die Löslichkeiten dieser Stoffe und *G* eine Konstante, die unabhängig von der Natur des Lösungsmittels ist und die Dimroth absolute Gleichgewichtskonstante nennt. „Zwei wechselseitig sich umlagernde Isomere sind also in beliebigen Lösungsmitteln im Gleichgewicht, wenn ihre Konzentrationen sich verhalten wie ihre Löslichkeiten in dem betreffenden Solvens multipliziert mit der Konstanten G" [2]).

An dem Beispiel folgender, sich wechselseitig umlagernden Isomeren:



A = 5-Anilinotriazolcarbonsäureester (sauer) — *B* = 1-Phenyl-5-Aminotriazolcarbonsäureester (neutral)

[1]) Vorlesungen über theoret. und physikal. Chemie, 2. Aufl., Bd. I, S. 217 ff. — [2]) Lieb. Ann. 377, 134 (1910).

konnte Dimroth die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Löslichkeit der beteiligten Stoffe bestätigen. Einmal für $R = C_2H_5$ und einmal für $R = CH_3$ bestimmte er die Verhältnisse der Konzentrationen und Löslichkeiten für verschiedene Lösungsmittel und berechnete daraus G. Folgendes sind die Resultate:

Äthylester	$\frac{C_A}{C_B}$	$\frac{L_A}{L_B}$	G	Methylester	$\frac{C_A}{C_B}$	$\frac{L_A}{L_B}$	G
Äther . . .	20,7	8,4	2,4	Äther . . .	21,7	53,0	0,4
Äthylalkohol	4,56	2,1 (35°)	2,3	Äthylalkohol	2,3	7,0	0,33
Toluol . . .	1,53	0,74	2,1	Toluol . . .	1,8	4,3	0,33
Benzol . . .	1,2	0,6	2,4	Benzol . . .	1,02	3,2	0,32
Nitrobenzol .	0,85	0,33 (46,5°)	2,6	Nitrobenzol .	0,8	2,2 (47°)	0,36
Chloroform .	0,32	0,19 (35°)	1,7	Chloroform .	0,32	1,1 (35°)	0,32

Wir sehen hier für eine so geringfügige Änderung im Molekül, wie es der Ersatz von Methyl durch Äthyl ist, eine bedeutende Änderung von G. Das Verhältnis der Konzentrationen im Gleichgewichtszustand $\frac{C_A}{C_B}$ ist nur wenig geändert, stark dagegen das Verhältnis der Löslichkeiten und das ist der Grund dafür, daß auch G einen so verschiedenen Wert erhält.

Für das Gleichgewicht beim Acetessigester fand Kurt H. Meyer[1]) $G = 0{,}09$ und berechnete daraus die Konzentration des Enols zu 8 Proz. was mit der Beobachtung gut übereinstimmt. Später fand dann derselbe Forscher[2]) auf experimentellem Wege, daß das Gleichgewicht bei Acetessigesterlösungen auch von der Konzentration abhängig ist, darüber folgt näheres am Ende dieses Kapitels.

Auch L. Knorr untersuchte die Gleichgewichtsverhältnisse beim Erhitzen und bei Lösungen seiner tautomeren Verbindungen und kam dabei zu neuen Resultaten. Antidiacetbernsteinsäureester der Formel:

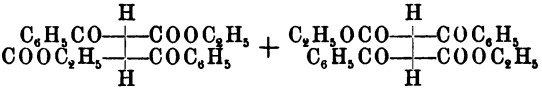
$$\begin{array}{l} CH_3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ CH_3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOC_2H_5 \end{array}$$

vom Schmelzpunkt 68° gibt bei gewöhnlicher Temperatur mit Eisenchlorid keine Färbung, auch als er 5 Minuten lang auf 65°

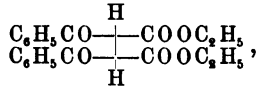
[1]) Lieb. Ann. **280**, 231 (1911). — [2]) Ber. **44**, 2721 (1911).

erhitzt wurde, reagierte er nicht damit. Bei der Temperatur des Schmelzpunktes aber begann mit einem Male die Färbung mit Eisenchlorid aufzutreten und das bewies, daß nunmehr die Umlagerung der Keto- in die Enolform einsetzte. Ähnliche Beobachtungen machte man auch bei anderen Körpern, und mehrfach zeigte es sich, daß mit der Verflüssigung des Ketonesters auch die Umlagerung in die Enolform eingeleitet wurde. Dies brachte Knorr auf den Gedanken, daß der Schmelzpunkt bzw. die Schmelzerscheinung in solchen Fällen eine Umwandlungserscheinung ist, daß mit dem physikalischen hier auch ein chemischer Prozeß verknüpft ist. In anderen Fällen begann die Umwandlung bei höherer Temperatur als der des Schmelzpunktes einzusetzen. Während also das eine Desmotrope bei niederer Temperatur oft vollkommen beständig ist, gibt es bei höherer Temperatur einen Punkt, wo es aufhört, beständig zu sein und sich (ganz oder zum Teil) in das Desmotrope umlagert. Die Temperaturen nun, bei denen desmotrope Substanzen aufhören, stabil zu sein, nennt Knorr „Stabilitätsgrenzen“ [1]).

Diese Stabilitätsgrenzen können mit den Schmelzpunkten zusammenfallen, wie z. B. beim β- und γ-Diacetbernsteinsäureester (siehe l. c.), sie brauchen es aber nicht. Ja, die Stabilitätsgrenzen können ziemlich weite Temperaturintervalle umfassen. β-Dibenzoylbernsteinsäureester:



z. B. zeigt bei seinem Schmelzp. 128 bis 130° noch keine Färbung mit Eisenchlorid, wohl aber nach kurzem Erhitzen auf 170°. — Beim γ-Dibenzoylbernsteinsäureester:



der bei 75° schmilzt, beginnt die Enolisierung erst nach kurzem Erhitzen auf 150 bis 160°, beim Ketomesityloxydoxalester:

$$(CH_3)_2C{=}CH.COCH_2COCOOC_2H_5$$

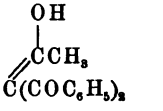
vom Schmelzp. 59 bis 60° erst bei 130°.

---

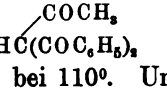
[1]) Lieb. Ann. **293**, 88 (1896).

Knorr nimmt an, daß in diesen und ähnlichen Fällen die Enolisierung schon bei der Schmelztemperatur beginnt, sich aber zunächst noch dem experimentellen Nachweis entzieht.

Bei Claisens Desmotropen erklärt Knorr die Stabilitätsverhältnisse wie folgt. Die Stabilitätsgrenzen der Enolform:



vom Schmelzp. 101 bis 102° liegen zwischen 80 und 90°. Diejenigen der Ketoform:



(Schmelzp. = 107 bis 110°) bei 110°. Unterhalb 90° sind sowohl Keto- wie Enolform nebeneinander existenzfähig (Desmotropie). Im Temperaturintervall 90 bis 110° ist die Enolform labil, die Ketoform stabil. Oberhalb 110° wird aber auch die Ketoform labil, so daß also oberhalb 110° keine der beiden desmotropen Formen für sich allein existenzfähig ist. Bei Temperaturen oberhalb 110° stellt sich je ein Gleichgewichtszustand zwischen den jetzt beiderseits labilen Formen in ähnlicher Weise her, wie in Lösungen mancher Lösungsmittel.

Ein solches mit der Temperatur veränderliches Gemisch zweier labiler Isomeren nennt Knorr ein allelotropes Gemisch.

Somit ist ein allelotropes Gemisch ein homogenes Gemisch von zwei desmotropen Verbindungen, die sich wechselseitig ineinander umlagern. Allelotropie ist aus energetischen Gründen nur bei flüssigen und gelösten tautomeren Substanzen möglich [1]).

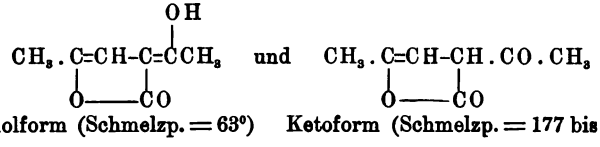
Man kann sich den Zustand der Allelotropie in Anlehnung an C. Laars Hypothese sehr gut vorstellen, wenn man annimmt, daß sich sowohl Keto- wie Enolformen in fortwährender gegenseitiger Umwandlung befinden. Wenn nun in der Zeiteinheit ebensoviel von der Keto- in die Enolform verwandelt wird, wie von der Enol- in die Ketoform, so ist Gleichgewicht vorhanden, wie im Schmelzfluß so auch in Lösungen vieler organischer Lösungsmittel.

Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten einer Form und es muß eine Temperatur existieren,

[1]) Vgl. auch Schaum, Ber. **31**, 1964 (1898) und „Die Arten der Isomerie", Habilitationsschrift Marburg.

bei der in dem Gemisch die eine Form die andere so überwiegt, daß letztere analytisch nicht mehr nachweisbar ist. Diese so gut wie völlig verschwundene Substanz nennt Knorr in Anlehnung an Baeyers früheren Vorschlag die Pseudoform. Die Pseudomerie ist nach dieser Auffassung ein Grenzfall der Allelotropie.

Machen wir uns diese Verhältnisse noch einmal an einem allumfassenden Beispiel klar: Acetylangelikalacton läßt sich in den zwei getrennt voneinander herstellbaren Formen:



Enolform (Schmelzp. = 63°) Ketoform (Schmelzp. = 177 bis 180°)

gewinnen. Beide sind wechselseitig ineinander überführbar. Es liegt somit ein Fall von **Desmotropie** vor.

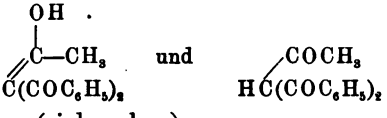
Löst man jede dieser beiden Formen in heißem Alkohol, Benzol, Aceton, Essigäther und anderen Lösungsmitteln, so wird jene zum Teil in das Isomere verwandelt und man hat bald in der Lösung ein Gemisch beider Formen in konstanten, aber mit der Temperatur veränderlichem Verhältnis. Diese Lösungen enthalten **allelotrope Gemische** beider Acetylangelikalactone.

Erhitzt man die Ketoform des Acetylangelikalactons, so geht sie bei Temperaturen oberhalb ihres Schmelzpunktes allmählich in die Enolform über, wobei sich allelotrope Gemische bilden. Destilliert man sie aber unter vermindertem Druck, so verschwindet die Ketoform so gut wie völlig. Sie ist unter diesen Verhältnissen zur **Pseudoform** geworden.

Rekapitulieren wir endlich im Zusammenhang die Definitionen von L. Knorr, die mehrfach Berücksichtigung erfahren haben:

I. Desmotropie ist ein spezieller Fall von Strukturisomerie. Desmotrop-Isomere unterscheiden sich durch die Stellung eines Wasserstoffatoms im Molekül voneinander.

Die Desmotropie ist an den festen Zustand geknüpft. Beispiel:



unterhalb 80° usw. (siehe oben).

Die Tatsache, daß die eine Form mit der Zeit in die andere übergeht, führt Knorr darauf zurück, daß ihr noch Spuren von Lösungsmittel anhängen, die die Umwandlung bewirken.

Über den Begriff der Labilität siehe Knorr, l. c., und Rabe, Lieb. Ann. **313**, 147.

II. Tautomerie liegt vor, wenn es nicht gelingt, die Desmotropie zu realisieren, z. B. Keto- und Enolform einer nach diesen zwei Formeln reagierenden Substanz darzustellen.

Tautomerie kommt sowohl bei festen Substanzen einerseits, als auch bei flüssigen und gelösten Substanzen andererseits vor.

1. Festen, einheitlichen, tautomer reagierenden Substanzen erkennen wir im Einklang mit Baeyers und entgegen van Laars Ansicht eine ganz bestimmte Struktur zu, z. B. Keto- oder Enolform.

2. Flüssige und gelöste tautomere Substanzen sind im allgemeinen sogenannte allelotrope Gemische.

a) Im Falle von Allelotropie sind z. B. sowohl Keto- wie Enolform vorhanden, aber im flüssigen oder gelösten Zustande[1]) innig miteinander gemischt zu einem Gleichgewichtszustand, der von Temperatur und Lösungsmitteln abhängt.

Wenn sich dieser Gleichgewichtszustand so zugunsten einer Form verschiebt, daß die andere analytisch nicht mehr nachweisbar ist, so ist die Allelotropie in

b) Pseudomerie übergegangen. Als Pseudoform wird die nun nicht mehr nachweisbare Form bezeichnet.

Die Pseudomerie ist somit ein Grenzfall von Allelotropie.

Beispiele für Allelotropie sind:

Acetyldibenzoylmethane	in Schmelzflüssen und in Lösungen.
Mesityloxydoxalester	
Tribenzoylmethane	
p-Brombenzoyl-Dibenzoylmethane	
Diacetbernsteinsäureester	
Dibenzoylbernsteinsäureester usw.	

Acetessigester und andere flüssige tautomere Substanzen.

Auch den flüssigen α-Formylphenylessigester hält Knorr für ein allelotropes Gemisch von viel α- mit sehr wenig β-Form, in dem die Isomeren im Gleichgewicht sind[2]).

---

[1]) Gemische fester desmotroper Substanzen sind keine allelotropen Gemische. — [2]) Lieb. Ann. **306**, 340, Anm. (1899); **313**, 145 (1900).

Beispiele von Pseudomerie. Hierher gehören tautomer reagierende Substanzen, die nur in einer Form bekannt sind. Das ist bekanntlich beim Benzoyldiacetylmethan, p-Brombenzoylaceton, Isocarbopyrotritarsäure und deren Ester der Fall. Diese Körper kennen wir nur als Enolformen. Die isomeren Ketonformen ließen sich weder im festen Zustand isolieren, noch scheinen sie in Lösungen oder im Schmelzfluß gebildet zu werden.

Von größter Bedeutung ist es natürlich, den Gehalt eines allelotropen Gemisches an Keton und Enol quantitativ zu bestimmen. Da es sich hier oft um Gleichgewichte zwischen Enol- und Ketoform handelt, die durch Temperatur, Lösungsmittel, katalytische Einflüsse u. a. leicht verschoben werden, so ist die Aufgabe hier viel schwieriger und subtiler als in anderen Fällen. Wenn z. B. Eisenchlorid mit einem Enol reagiert, so werden gefärbte Eisenenolate z. B. der Formel: $FeCl_2.R$ (R = Enolrest) gebildet und Salzsäure in Freiheit gesetzt. Diese Salzsäure kann in stärkerer Konzentration das Gleichgewicht schon während der Versuchszeit merklich verschieben. Aber auch Eisenchlorid selbst wirkt wieder direkt enolisierend auf die Ketoform z. B. des Acetessigesters. Dabei ist die Menge des gebildeten Enols von der Menge Eisenchlorid zwar abhängig, sie ist ihr aber nicht proportional [1]). Durch Kunstgriffe, wie Arbeiten bei niederer Temperatur usw., lassen sich diese Fehler meist auf ein Minimum reduzieren und ganz neuerdings hat L. Knorr [2]) in Gemeinschaft mit H. Schubert auf Grund der Eisenchloridreaktion eine kolorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung von Enolen in allelotropen Gemischen ausgearbeitet, auf die verwiesen sei.

Eine andere, chemische Methode, auf die wir beim Acetessigester noch zu sprechen kommen, hat Kurt H. Meyer [3]) angegeben. Sie beruht auf der Beobachtung, daß nur die Enole glatt mit Brom reagieren [4]), indem dieses sich an die doppelte Kohlenstoffbindung addiert. Auch hier sind viele Fehlerquellen vorhanden, zumal auch Brom durch bloße Berührung umlagernd wirken kann, doch ist es Meyer in Gemeinschaft mit P. Kappelmeier [5]) durch Kunstgriffe gelungen, die Methode so auszuarbeiten, daß sie an Genauigkeit den üblichen analytischen Methoden nahe kommt.

[1]) Kurt H. Meyer, Ber. 44, 2726 (1911). — [2]) Ebend., S. 2772 (1911). — [3]) Lieb. Ann. 380, 212 (1911). — [4]) Vorausgesetzt, daß Brom nicht schon mit anderen Gruppen des Moleküls reagiert. — [5]) Ber. 44, 2718 (1911).

Mit viel geringeren Versuchsfehlern behaftet als die chemischen sind aber im allgemeinen die physikalischen Methoden, zumal man bei ihnen den Körper keinen Veränderungen zu unterwerfen braucht. Da diese Methoden sich indessen auf die Kenntnis der Eigenschaften von chemisch bereits genau bestimmten Substanzen aus möglichst ähnlichen Körperklassen gründen, so hängt ihre Zuverlässigkeit davon ab, ob man genügend umfangreiches Material zum Vergleich herbeischaffen kann. Immerhin haben die Methoden der Molekularrefraktion, -rotation, besonders Drudes Methode der elektrischen Schwingungen von bestimmter Periode u. a. schon wesentliche Dienste geleistet [1]).

Wie schon erwähnt, wirken unter anderem Lösungsmittel bereits umlagernd auf tautomere und desmotrope Substanzen ein. Hier ergaben sich Gesetzmäßigkeiten für die wechselseitige Umlagerung, die schon W. Wislicenus beim Studium der Formylphenylessigester erkannte und die von späteren Forschern in der Hauptsache bestätigt wurden. Auf Grund des damals vorhandenen Materials formulierte H. Stobbe [2]) diese Gesetzmäßigkeiten wie folgt:

„Die Lösungsmittel müssen je nach ihrer Fähigkeit, tautomere Substanzen bei konstanter Temperatur zu isomerisieren, in zwei Hauptgruppen geschieden werden.

Zu der ersten gehören vornehmlich die sauerstoffhaltigen (Wasser, Alkohol usw.), also diejenigen mit dissoziierenden Eigenschaften. Sie bewirken und beschleunigen sowohl die Enolisierung neutraler Ketoformen, als auch die Ketosierung acider Enolformen, ohne daß sie nachweislich mit dem gelösten Stoffe zu einer chemischen Verbindung zusammentreten. Ihre Wirkung muß also als katalytische angesehen werden.

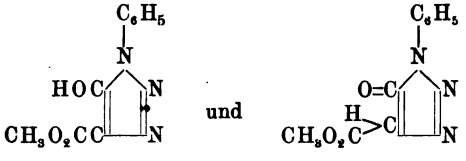
In der zweiten Gruppe finden wir die sauerstofffreien (Chloroform, Benzol usw.), also diejenigen mit sehr geringer dissoziierender Kraft. Ihre tautomerisierende Wirkung ist außerordentlich schwach. Sie sind in den einzelnen Fällen nicht nur nicht Beschleuniger, sondern im Gegenteil Konservierungsmittel für den jeweiligen Zustand einer tautomeren Substanz, vielleicht sogar Verzögerer

[1]) Eine Zusammenstellung der Methoden findet sich in W. Wislicenus' Vortrag „Über Tautomerie", l. c., S. 232. — Vgl. weiter Lieb. Ann. **291**, 176; Brühl, ebend., S. 271 (1896) und Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 1 (1897); L. Knorr, Lieb. Ann. **306**, 342 (1899). — [2]) Lieb. Ann. **326**, 359 f. (1903).

der Umlagerungsreaktion, d. h. also Katalysatoren im negativen Sinne [1]).“

Besonders merkwürdig und charakteristisch für die tautomeren und desmotropen Substanzen blieb, wie gesagt, die Tatsache, daß sie sich sehr leicht wechselseitig in Lösungen und Schmelzflüssen umwandeln können, und das weckte Erinnerungen an C. Laars Schwingungshypothese. Die Experimentaluntersuchungen ergaben zudem, daß diese gegenseitigen Umlagerungen mehr oder weniger rasch stattfinden und schließlich zu einem Gleichgewichtszustand führen. Dies forderte dazu auf, den Prozeß vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie aufzufassen und sich den Gleichgewichtszustand dynamisch vorzustellen: Wenn die Moleküle sowohl der Keto- wie der Enolform sich in fortwährender Umwandlung befinden, so herrscht dann Gleichgewicht, wenn in der Zeiteinheit ebensoviel Keto- in Enolform verwandelt wird wie umgekehrt.

Über die Geschwindigkeit dieser Umwandlung hatte man zuerst nur qualitative Anhaltspunkte gewonnen. Erst O. Dimroth [2]) versuchte im Jahre 1904 quantitative Messungen über die Geschwindigkeit der gegenseitigen Umlagerung zu machen. Er hatte bei der Kondensation von Diazobenzolimiden mit Malonester Triazolderivate erhalten, von denen er damals annehmen mußte, daß sie in desmotropen Formen, wie z. B.

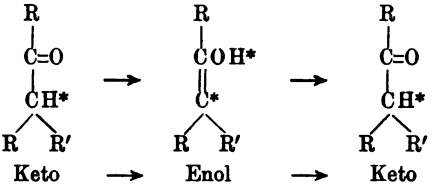


auftraten. Von diesen vermeintlichen Desmotropen waren die Ketoformen stets völlig neutral, die Enolformen aber hinreichend stark sauer, um eine Lösung von Jodkalium und jodsaurem Kalium so zu zersetzen, daß genau auf ein Äquivalent Säure ein Atom Jod in Freiheit gesetzt wurde. Da bei dieser Methode nur neutrale Reagenzien zur Verwendung kommen, war jeder störende Einfluß ausgeschlossen, und Dimroth konnte während des Umlagerungsprozesses in jedem Augenblick quantitativ feststellen, welche Menge

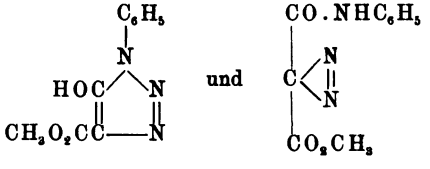
[1]) Die Aufzählung der einzelnen Fälle erfolgt l. c. — [2]) Lieb. Ann. **335**, 1 (1904); **338**, 143 (1905).

Enolform vorhanden war. So gelang es, den Umlagerungsprozeß nach den Gesetzen der Reaktionsgeschwindigkeit zu verfolgen. Es ergab sich, daß die Umlagerung nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen verläuft.

Nun zeigte Dimroth, wie man auf Grund der kinetischen Molekularhypothese aus den Konstanten der Reaktions(Umlagerungs-)geschwindigkeit berechnen kann, in welcher Zeit sich 1 Mol. Keton in Enol umlagern und wieder in Keton zurückverwandeln kann, in welcher Zeit also eine Schwingung (Oszillation) des Wasserstoffatoms* im Sinne Laars:



stattfindet. Später fand dann Dimroth, daß die obigen Isomeren nicht im Verhältnis der Keto-Enol-Desmotropie stehen, sondern im Sinne der folgenden Formeln:



Doch hat man seine Ableitungen neuerdings auf den Acetessigester übertragen. Acetessigester ist ein Gemisch von β-Oxykrotonsäureester $CH_3 . \overset{OH}{\underset{|}{C}}=CH . COOC_2H_5$ (Enol) und Acetylessigester $CH_3 . CO\,CH_2 . COOC_2H_5$ (Keton) im Gleichgewicht. Jede dieser Verbindungen hat man neuerdings rein oder fast rein gewinnen können. Läßt man nun die reinen Verbindungen bei Zimmertemperatur stehen, so lagert sich allmählich von selbst Enol in Keton und Keton in Enol um und es resultiert nach einiger Zeit aus beiden ein Gemisch, das nach Kurt H. Meyer[1]) 7,4 Proz. Enol und 92,6 Proz. Keton enthält, nach L. Knorr aber nur

[1]) Kurt H. Meyer und Kappelmeier, Ber. 44, 2720 (1911); L. Knorr and nach einer optischen Methode 2 Proz. Enol und 98 Proz. Keton.

2 Proz. Enol. Es ist das eben der gewöhnliche Acetessigester im Gleichgewichtszustand. Auf Grund der kinetischen Molekularhypothese erklärt man sich das so, daß sich fortwährend Keton in Enol und Enol in Keton verwandelt. Beim Gleichgewicht aber wird in bestimmter Zeit ebensoviel Keton in Enol wie Enol in Keton verwandelt. Aus der Tatsache, daß im Gleichgewichtszustand viel Keton und wenig Enol vorhanden ist, kann man schon schließen, daß die Umlagerung von Enol in Keton rascher erfolgt als die von Keton in Enol. Man hat nun diese Geschwindigkeiten unter den verschiedensten Bedingungen genau bestimmt [1]) und z. B. für Lösungen in Äthylalkohol bei 0° folgende Geschwindigkeitskonstanten gefunden: Für die

Umlagerung von Enol in Keton ist die Geschwindigkeitskonstante $k_1 = 0{,}077$

für die

Umlagerung von Keton in Enol „ „ „ $k_2 = 0{,}0105$

Diese Zahlen besagen uns, daß sich bei 0° in äthylalkoholischer Lösung 0,077 des vorhandenen Enols, das ist 7,7 Proz. in Keton, und gleichzeitig 0,0105 oder 1,05 Proz. Keton in Enol umwandeln. Von $\frac{100}{7}$, das ist rund 13 Mol. β-Oxykrotonsäureester isomerisiert sich je eines zum Acetylessigester und in der gleichen Zeit werden von $\frac{100}{1{,}05}$ oder 95 Acetylessigestermolekülen je eines in β-Oxykrotonsäureester verwandelt. Jedes Ketonmolekül hat alle 95 Minuten einmal Aussicht Enol zu werden und umgekehrt ein Enolmolekül alle 13 Minuten einmal sich in Keton zu verwandeln. Es werden also im Durchschnitt 108 Minuten vergehen bis die Umwandlung:

$$\text{Keto} \longrightarrow \text{Enol} \longrightarrow \text{Keto}$$

stattgefunden, bis das Wasserstoffatom die oben angeführte Oszillation durchgemacht hat. Für wässerige Lösungen berechnet sich die Dauer einer solchen Schwingung zu 100 Minuten, für den flüssigen Acetessigester aber zu 24000 Minuten oder 17 Tagen.

Diese Zahlen stehen im Widerspruch mit unseren Vorstellungen von der intramolekularen Atombewegung im Sinne der kinetischen Gastheorie. Sie sind denn auch nur als die Zeiten aufzufassen, in denen extreme Überschreitungen der „mittleren Weglänge“

[1]) Kurt H. Meyer, Lieb. Ann. **380**, 239 (1911).

stattfinden und O. Dimroth[1]) äußert sich darüber wie folgt: „Wie in der kinetischen Gastheorie angenommen wird, daß die Weglängen, welche die einzelnen Gasmoleküle zurücklegen, untereinander verschieden sind und von der „mittleren Weglänge" oftmals sehr erheblich abweichen, so wird man auch dem tautomeren Wasserstoffatom fortgesetzte periodische Bewegungen an dem ihm zugehörigen Kohlenstoff- bzw. Sauerstoffatom zuschreiben, wobei die Strecke, um welche es sich von seinem Bindungsorte entfernt, nicht bei allen Molekülen die gleiche ist. Durchschnittlich wird dieselbe kleiner, meist erheblich kleiner sein, als die Entfernung des Kohlenstoffatoms vom Sauerstoffatom. Zuweilen wird aber die „mittlere Weglänge" so weit überschritten, daß diese ganze Strecke durchlaufen wird". Dies verursacht dann jedesmal eine Umlagerung von Enol in Keton oder Keton in Enol und findet, wie wir sahen, in der alkoholischen Lösung bei 0° alle 13 bzw. 95 Minuten statt.

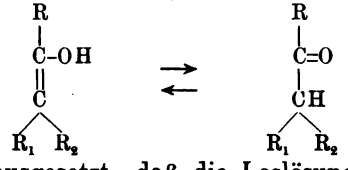
Da das Umlagerungsbestreben als eine wesentliche Eigenschaft auf dem Gebiete der Tautomerie und Desmotropie erkannt ist, so sollte man bei allen neuen diesbezüglichen Entdeckungen solche Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit stets versuchen und die Methodik derselben bereichern. Mit Recht sagt Dimroth[2]), l. c.: „Zur exakten Beschreibung einer desmotropen Verbindung gehört also die Kenntnis, in welcher Zeit das Gleichgewicht erreicht wird und in welchem Mengenverhältnis sich dann die Isomeren befinden. Die dafür maßgebende Gleichgewichtskonstante ist aber nichts anderes als das Verhältnis der Umlagerungsgeschwindigkeiten der beiden Formen." Ja, Dimroth meint, daß die überraschend große Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, die bei Tautomerie und Desmotropie zutage tritt, im wesentlichen darauf beruht, daß die Umwandlungsgeschwindigkeiten alle möglichen Werte annehmen können. „Lagert sich der erste Stoff mit viel größerer Geschwindigkeit in den zweiten um, als die Rückumwandlung erfolgt, so tritt das Gleichgewicht völlig zurück. Man hat dann die Erscheinung der Pseudomerie. — Besitzen die beiden Isomeren annähernd gleiche und sehr große Umwandlungsgeschwindigkeiten, so führt das zu einem Zustande, der sich mit dem Bilde decken würde, das C. Laar in seiner Oszillationshypothese entworfen hat. Aber ebensogut ist eine Gleichgewichtslage

[1]) Lieb. Ann. **335**, 17—18 (1904). — [2]) Ebend. **335**, 5 (1904).

möglich, bei welcher die gegenseitige Umlagerung der Isomeren eine außerordentlich langsame und träge ist [1])."

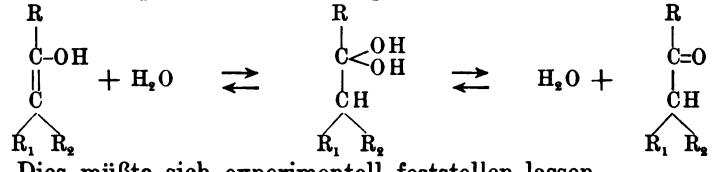
Bei den wechselseitigen Umlagerungen tautomer reagierender Substanzen ist es bemerkenswert, mit welcher Leichtigkeit diese Umwandlungen z. B. in Lösungsmitteln stattfinden und wie geringfügig die Einflüsse sind, welche die vorwiegende Entstehung der einen oder anderen Form bedingen. Die Frage, wodurch diese Umlagerungen hervorgerufen werden und welches der Mechanismus derselben ist, erscheint daher von ganz besonderem Interesse. Es seien deshalb die verschiedenen Ansichten über diese Frage hier kurz mitgeteilt [2]).

1. Die einfachste Annahme ist die, daß das ganze Molekül des Enols sich unter Wanderung des Wasserstoffs in die Ketonform umlagert und umgekehrt:



Dabei ist vorausgesetzt, daß die Loslösung des Wasserstoffatoms bei der Enolform und seine Wiederanlagerung an die Ketonform mit elektrolytischer Dissoziation nichts zu tun hat. Hier liegt eine monomolekulare Reaktion vor.

2. Weit verbreitet war dann eine Annahme, nach der die Umlagerung durch eine abwechselnde Anlagerung und Abspaltung von Wasser bewirkt werden sollte, wie es z. B. durch folgendes Schema ausgedrückt wird:



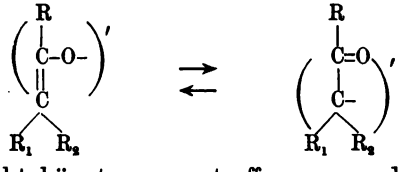
Dies müßte sich experimentell feststellen lassen.

[1]) Lieb. Ann. **335**, 5—6 (1904). — [2]) Vgl. Knorr, Ber. **28**, 708, Anm. (1895); **30**, 2388 (1897); Lieb. Ann. **293**, 34, 100 (1896); **306**, 342 (1899). Wislicenus, Lieb. Ann. **291**, 176 (1896) und in Ahrens' Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge **2**, 230 (1898). Brühl, Ber. **32**, 2326 (1899); Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 38 (1899). Lapworth und Hann, Journ. chem. Soc. **81**, 1508 (1902); **85**, 48, Anm. (1904). Dimroth, Lieb. Ann. **335**, 1 (1904); **338**, 143 (1905) und Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 137 (1905). Michael und Hibbert, Ber. **41**, 1080 (1908).

3. Die elektrolytische Dissoziation ist die Ursache der Umlagerung tautomerer Substanzen. Die Tatsache, daß tautomere Substanzen häufig entstehen, wenn Lösungen der Natriumsalze mit Halogenalkylen reagieren, brachte bereits H. Goldschmidt 1890 auf den Gedanken, daß in solchen Fällen Ionen die Umlagerung hervorrufen, und gemeinsam mit A. Meissler sprach er den Satz aus: „Bei Reaktionen tautomerer Verbindungen, welche sich unter dem Einfluß von Elektrolyten vollziehen, werden die Atomverschiebungen durch die freien Ionen veranlaßt[1])." Bald fanden P. Walden[2]) und Mulliken[3]), daß einige der von ihnen entdeckten tautomeren Substanzen als solche oder in Form von Salzen Elektrolyte darstellen, und 1895 wies Knorr[4]) beim Studium des tautomer reagierenden Phenylmethylpyrazolons auf die Bedeutung der Ansicht hin, daß die elektrolytische Dissoziation die Ursache der Verschiebung des Wasserstoffs bei tautomeren Substanzen ist.

In der Tat erschien dieser Gedanke im höchsten Grade verlockend, zumal damit für die überraschend leichte Umwandlung der Enol- in die Ketoformen ein Grund gefunden war. Folgende Diskussion dieses Grundgedankens hat Dimroth noch unter der Voraussetzung angestellt, daß seine Isomeren desmotrope Triazolderivate wären.

A. Die Wasserstoffionen sind nicht von Einfluß, vielmehr lagert sich das Anion des Enols durch Bindungswechsel in das Anion des Ketons um:

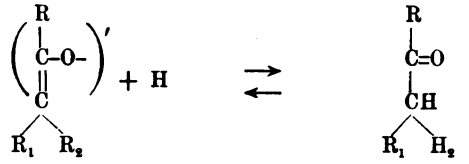


Diese Ansicht könnte nur zutreffen, wenn die Umlagerungsgeschwindigkeit proportional der jeweiligen Konzentration der Anionen wäre.

B. Die Wasserstoffionen sind von Einfluß.

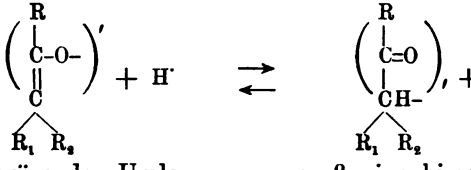
a) Wasserstoffion und Anion setzen sich zu undissoziiertem Ketonsäureester um[5]):

[1]) Ber. **23**, 257 (1890). — [2]) Ber. **24**, 2025 (1891). — [3]) Amer. chem. Journ. **15**, 523 (1893). — [4]) l. c. — [5]) Brühl, Ber. **32**, 2329 (1899); siehe auch Lapworth, Journ. chem. Soc. **81**, 1509 (1902).



Diese Erklärung kann für allelotrope Gemische nicht zutreffen, denn die Umwandlung der Desmotropen ist reziprok und die Ketoformen sind neutrale Verbindungen. Es müßte ein elektrisch neutraler Körper elektrolytisch dissoziieren.

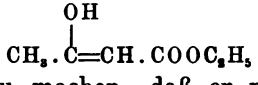
b) Die Wasserstoffionen wirken gleichsam katalytisch [1]). Unter ihrem Einfluß entstehen aus Enolionen durch Bindungswechsel Ketonanionen und umgekehrt:



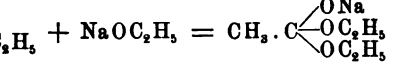
Dann wäre der Umlagerungsprozeß eine bimolekulare Reaktion. Nach welchem Schema die Umlagerung von Desmotropen verläuft, das muß natürlich in jedem Falle durch besondere Untersuchungen festgestellt werden. —

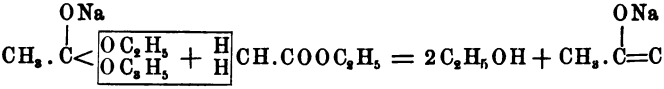
Zu den interessantesten und am meisten studierten tautomeren Substanzen gehört der Acetessigester.

Geuther, der diesen Körper zuerst aus Essigester und Natrium gewann, erteilte ihm die Formel eines Oxykrotonsäureesters:



um es verständlich zu machen, daß er mit Natrium ein Salz bildet. Claisen fand später, daß man auch aus Natriumalkoholat und Essigester den Acetessigäther herstellen kann und interpretierte diese Bildungsweise im Sinne der Geutherschen Formel durch folgende Gleichungen:





[1]) Über die energetischen Verhältnisse einer solchen Annahme siehe K. Schaum, Ber. 31, 1964 (1898).

Indessen war diese Oxyketonsäureformel besonders im Anfang absolut ungeeignet, die Reaktionen des Acetessigesters zu erklären. Als man z. B. auf Natracetessigester Jodmethyl einwirken ließ, entstand ein methylierter Acetessigester, in dem aber das Methyl nicht, wie nach der Oxyketonsäureformel zu erwarten war, am Sauerstoff saß, sondern am Kohlenstoff. Alle Reaktionen deuteten darauf hin, daß dem methylhaltigen Acetessigester die Formel:

$$CH_3.CO.\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}HCOOC_2H_5$$

zukam, die sich also von der Formel eines wirklichen Acetylessigesters ableitete. Mit der Formel:

$$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5$$

standen denn auch lange Zeit so gut wie alle Reaktionen des Acetessigesters im Einklang, zumal man angenommen hatte, daß im Natracetessigester das Natrium am Kohlenstoff sich befindet, daß ihm also folgende Formel zukommt:

$$CH_3.CO.\overset{\overset{Na}{|}}{C}HCOOC_2H_5.$$

Allmählich wurden indessen auch Derivate des Acetessigesters bekannt, die sich von der Oxykrotonsäureformel ableiteten. Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natracetessigester z. B. entstand vorzugsweise die Verbindung:

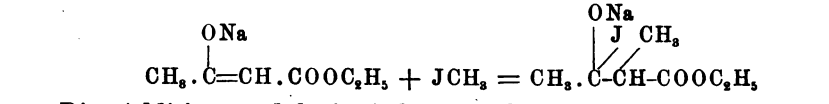
$$CH_3.\overset{\overset{OCOOC_2H_5}{|}}{C}=CH\text{-}COOC_2H_5$$

und neben dieser, freilich in geringer Menge, der isomere, eigentlich erwartete Acetylmalonsäureester:

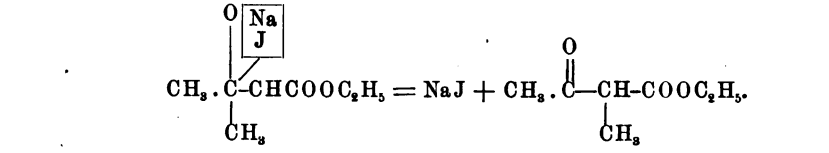
$$CH_3.CO.\overset{\overset{COOC_2H_5}{|}}{C}HCOOC_2H_5$$

Damit war unzweideutig nachgewiesen, daß der Acetessigester im Sinne zweier Formeln Derivate bilden kann, daß er somit eine tautomere Substanz ist. Wieder erhob sich der Streit, ob im Acetessigester das eine Wasserstoffatom in einem solchen Zustande der Schwingung sich befindet, daß die Verbindung im Sinne beider Formeln zu reagieren vermag, oder ob dem Körper nur eine Konstitutionsformel zukomme, die er intermediär mit einer isomeren vertauscht, wenn er nach dieser Derivate bildet.

Neue eifrige Vorkämpfer entstanden der Oxykrotonsäureformel im Sinne der letzteren Auffassung, und von der Art, wie man auf Grund dieser Formel die Bildung eines am Kohlenstoff methylierten Derivates erklären kann, sei nur die Ansicht Nefs mitgeteilt, obwohl sie nicht allgemein angenommen ist. Danach addiert Natracetessigester zunächst Jodmethyl:

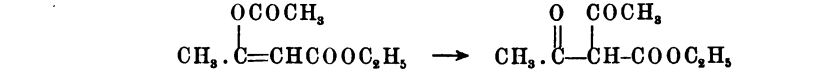


Dies Additionsprodukt ist indessen unbeständig und zerfällt sofort wieder im Sinne der Gleichung:



Solche Additionsprodukte ließen sich nun nicht fassen, und in Fällen, wo man neuerdings glaubte, sie gefaßt zu haben, zeigte es sich, daß an ihrer Stelle kolloidale Halogennatriumverbindungen vorliegen [1]).

1901 gelang der erlesenen Experimentierkunst L. Claisens und seiner Schüler [2]), solche Reaktionsbedingungen aufzufinden, daß man es ganz nach Belieben in der Hand hat, bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Acetessigester einerseits am Sauerstoff, andererseits am Kohlenstoff acylierte Derivate herzustellen. Säurederivate des Oxykrotonsäureesters erhält man so gut wie ausschließlich beim Behandeln des Acetessigesters mit Säurechloriden und Pyridin. Am Kohlenstoff acylierte Acetessigester bilden sich, wenn man statt Pyridin Natriumalkoholat verwendet. Nun zeigte es sich aber, daß auch gewisse acylierte Oxykrotonsäureester ohne sehr energische Reagenzien in die acylierten Acetessigester verwandelt werden können, z. B.:



Diese Verwandlung erfolgt schon beim Erwärmen des O-Acylderivates mit trockenem Kaliumcarbonat oder besser mit dem

[1]) Michael, Ber. **38**, 3217 (1905) und C. Paal, Ber. **39**, 1436 (1906). — [2]) Ber. **33**, 1242, 3778 (1901).

Kaliumsalz des Acetessigesters, welches letztere sich denn auch von wesentlichem Einfluß auf die Reaktion erwies.

Durch diese Reaktion ist es nun höchst wahrscheinlich, daß bei der Acylierung des Acetessigesters primär stets O-Acylderivat entsteht, daß sich unter dem Einfluß von Natriumacetessigester dann sekundär zum C-acylierten Ester umwandelt. Damit war denn auch eine neue Grundlage gegeben, die Alkylierung des Acetessigesters am Kohlenstoff, ausgehend von der Oxykrotonsäureformel, zu geben: Zunächst würden sich Natriumoxykrotonsäureester und Jodäthyl nach folgender Gleichung umsetzen:

$$CH_3.\overset{O\,\boxed{Na+J}\,C_2H_5}{\overset{|}{C}}=CH.COOC_2H_5 = NaJ + CH_3.\overset{OC_2H_5}{\overset{|}{C}}=CH.COOC_2H_5$$

Dann müßte sich unter dem Einfluß des Natracetessigesters der äthylierte Oxykrotonsäureester in α-Äthylacetessigester umlagern:

$$CH_3.\overset{OC_2H_5}{\overset{|}{C}}=CH.COOC_2H_5 \longrightarrow CH_3.CO.\overset{C_2H_5}{\overset{|}{C}}H.COOC_2H_5$$
$$\text{I} \qquad\qquad\qquad\qquad \text{II}$$

Nun war es Claisen gelungen, aus Acetessigester und Orthoameisensäureester den β-Äthoxykrotonsäureester I darzustellen. Indessen gelang es unter den bisher in Betracht kommenden Bedingungen noch nicht die obige Umlagerung für sich zu bewerkstelligen. Ebensowenig war es möglich, den β-Methoxykrotonsäureester:

$$CH_3.\overset{OCH_3}{\overset{|}{C}}=CH.COOC_2H_5$$

in α-Methylacetessigester umzulagern. Darum ist der oben aufgeführte Verlauf der Alkylierung des Acetessigesters noch keineswegs bewiesen.

Dem Natriumsalz des Acetessigesters erteilt man heute allgemein die Formel eines Natriumoxykrotonsäureesters:

$$CH_3.\overset{ONa}{\overset{|}{C}}=CH.COOC_2H_5$$

Den Acetessigester selbst sieht man als ein Gemisch von Oxykrotonsäureester und Acetylessigester an, daß sich in einem Gleichgewichtszustande befindet:

$$CH_3.\overset{OH}{\overset{|}{C}}=CH.COOC_2H_5 \rightleftarrows CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5.$$

In der Tat ließ sich das neuerdings einwandsfrei beweisen. Nach Arbeiten von Stobbe[1]) und A. Hantzsch[2]) ist nun an demselben Orte, an dem der Acetessigester 1863 entdeckt wurde, auch seine Zerlegung in die zwei Desmotropen geglückt. In einer ausgezeichneten Experimentaluntersuchung gelang es L. Knorr[3]) mit seinen Schülern O. Rothe und H. Averbeck aus dem gewöhnlichen Acetessigester (wir wollen ihn mit Knorr den „Gleichgewichtsester" nennen) die Keto- und die Enolform zu isolieren. Erstere gewann er dadurch, daß er eine konzentrierte Lösung von gewöhnlichem Acetessigester in Äther, Alkohol, Hexan und anderen Lösungsmitteln auf — 78° abkühlte. Dabei schied sich der Ketoacetessigester in reiner Form kristallisiert aus. Um den Enolester zu erhalten, zersetzten sie Natracetessigester mit trockenem Chlorwasserstoff bei — 78°. Die Eigenschaften des Keto- und Enolesters, sowie der allelotropen Mischung beider, des Gleichgewichtsesters, seien nebeneinandergestellt:

$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5$ wahrer Acetylessigester Ketoform.	$CH_3.\overset{OH}{\overset{\vert}{C}}=CH.COOC_2H_5$ vermutlich: $CH_3\overset{HC.COOC_2H_5}{\overset{\Vert}{C}}.OH$ β-Oxykrotonsäureester Enolform.	Gleichgewichtsester. (Käuflicher Acetessigester.)
Kristallisiert aus konz. Lösungen in Äther oder Ätheralkohol bei — 78° in langen Kristallnadeln, die bei — 39° schmelzen.	Bei — 78° ist er ein farbloses Öl von kräftigem, angenehmem Fruchtgeruch. In flüssiger Luft erstarrt er zu einer glasigen, bald kristallinisch werdenden Masse. Destilliert unverändert in starkem Vakuum, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet. Siedep. = 33°.	Flüssig.
Destilliert bei 2 mm Druck bei 40—41°.		Siedet unter 2 mm Druck bei 39—40°.
$n_D^{10} = 1{,}4225.$	$n_D^{10} = 1{,}4480$ $d_4^{10} = 1{,}0119.$	$n_D^{10} = 1{,}423—1{,}4232.$

[1]) Ann. **352**, 132 (1907). — [2]) Ber. **43**, 3049 (1910). — [3]) Ber. **44**, 1147 (1911).

Reagiert bei — 40° in ätherischer Lösung nicht sofort mit Eisenchlorid. (Dies wirkt stark umlagernd auf den Ketoester).	Reagiert bei — 78° sofort mit Eisenchlorid.	Reagiert bei — 40° sofort mit Eisenchloridlösung.
Reagiert nicht momentan mit Brom.	Reagiert momentan mit Brom.	
Bleibt, wenn katalytische Einflüsse ferngehalten werden, bei — 78° lange Zeit unverändert. Bei Zimmertemperatur lagert er sich erst nach Wochen und Monaten in den Gleichgewichtsester um.	Bleibt, wenn katalytische Einflüsse ferngehalten werden, bei — 78° lange Zeit unverändert. Bei Zimmertemperatur macht sich die Umlagerung in die Ketoform aber bald bemerkbar und die reinsten Präparate sind in 10—14 Tagen in den Gleichgewichtsester umgewandelt.	

Man sieht, daß Keto- und Enolester sich unter anderen erheblich durch ihren Brechungsexponenten für Natriumlicht n_D unterscheiden. Knorr und seine Mitarbeiter stellten deshalb Mischungen bestimmter Mengen Keto- mit Enolform her und bestimmten deren Brechungsexponenten für die Wellenlänge D bei 10° C. Sie erhielten folgende Werte:

Enol Proz.	n_D^{10}	Enol Proz.	n_D^{10}
0	1,4225	50	1,4352
2	1,4230	75	1,4417
25	1,4287	100	1,4480

Da der gewöhnliche Acetessigester bei 10° einen Brechungsexponenten $n_D^{10} = 1{,}423$ zeigt, so schlossen Knorr und seine Mitarbeiter, daß er 2 Proz. Enol- und 98 Proz. Ketoform enthält, daß er somit ein allelotropes Gemisch beider ist.

Zu etwas anderen Resultaten kam Kurt H. Meyer[1]). Er hatte gefunden, daß von den gut untersuchten desmotropen Körpern nur die Enolform in alkoholischer Lösung momentan mit Brom

[1]) Ann. **380**, 220 (1911); Ber. **44**, 2718 (1911).

reagiert, nicht aber die Ketoform. Analog war es bei den desmotropen Formen des Acetessigesters. Meyer arbeitete darauf hin ein maßanalytisches Verfahren aus, nach dem er Gemische von Keto- und Enolform mit Brom in alkoholischer Lösung titrierte. Bei dieser Methode sind indessen viele Fehlerquellen eingeschlossen, auf die kurz hingewiesen werden muß. Gewöhnlicher Acetessigester ist, wie gesagt, ein Gemisch von Keto- und Enolform im Gleichgewicht. Löst man dies Gemisch in einem Lösungsmittel, so vermag dies Lösungsmittel je nach seiner Natur das Gleichgewicht mehr oder weniger zu verschieben, so daß die Lösung dann eine ganz andere Verteilung von Keto- und Enolform hat, wie der nicht gelöste Ester. Ferner vermag das Brom schon für sich den Keto- in den Enolester umzulagern und so letzteren zu vermehren. Es gelang nun Kurt H. Meyer und P. Kappelmeier durch Arbeiten bei niedriger Temperatur, Entfernen des überschüssigen Broms, diese Fehler auf ein Minimum herabzusetzen und die Methode zu großer Genauigkeit auszubilden. Nach Berücksichtigung aller Fehlerquellen fanden sie, daß der gewöhnliche Acetessigester bei gewöhnlicher Temperatur 7,4 Proz. Enol enthält. Sie konstatierten also wesentlich mehr Enol als Knorr und seine Schüler. Eine Erklärung für diese Differenz läßt sich einstweilen noch nicht geben, das aber dürfte feststehen, daß der Acetessigester ein allelotropes Gemisch von viel Keto- mit wenig Enolform ist.

Durch Erhitzen verändert sich das Gleichgewicht beim flüssigen Acetessigester kaum [1]). Bis zum Siedepunkt erwärmt und dann untersucht, ergab sich einmal 7,22 Proz., ein zweites Mal 6,93 Proz. Enol. Frisch destillierter Acetessigester enthält dagegen 20—25 Proz. Enol, die sich beim Stehen langsam in die Ketoform umwandeln bis wieder Gleichgewicht mit 7,4 Proz. Enol vorhanden ist. Eine Veränderung beim Destillieren konstatierten schon früher Schaum und Traube, die fanden, daß frisch destillierter Acetessigester eine andere Dichte und andere Zähigkeit hat wie solcher, der schon einige Zeit stand.

Was nun die Umlagerungsgeschwindigkeit anbetrifft, mit der die Keto- in die Enolform übergeht und umgekehrt, so hat sich

[1]) Benzoylessigester und Acetylaceton zeigen dagegen einen Temperaturkoeffizienten, d. h. das Gleichgewicht von Keto und Enol wird durch Temperaturveränderung bei ihnen verschoben. Ber. 44, 2732 (1911).

übereinstimmend ergeben, daß die Umlagerung von Enol in Keto wesentlich rascher erfolgt als die von Keto in Enol. Als Konstanten für die Ketisierung (k_1) und Enolisierung (k_2) fand Meyer auf Grund der Titrationsmethode $k_1 = 0{,}000\,55$ und $k_2 = 0{,}000\,046$. Daraus berechnet sich die Dauer einer Schwingung Keto → Enol → Keto zu 17 Tagen [1]). Das ist so zu verstehen: Das betreffende Wasserstoffatom führt im Molekül natürlich dauernd schnelle Schwingungen aus, die aber in der Regel zu klein sind, um einen Bindungswechsel zu ermöglichen. Durchschnittlich einmal während 17 Tagen werden die Schwingungen beim Wasserstoffatom eines Moleküls groß genug, damit die Umlagerung stattfinden kann.

In wässeriger Lösung beträgt die Dauer einer solchen Schwingung 100 Minuten, in alkoholischer Lösung 108 Minuten. Durch katalytische Einflüsse wird die Umlagerungsgeschwindigkeit bedeutend erhöht.

Wie schon erwähnt, verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen Keton und Enol beim Acetessigester, wenn man ihn in einem Lösungsmittel auflöst. Dabei entsteht ein neues Gleichgewicht, das von der Natur des Lösungsmittels, der Temperatur der Lösung, der Löslichkeit und auch von der Konzentration der beiden Formen abhängt [2]).

Auf Grund der optischen Methode fanden Knorr, Rothe und Averbeck bei 10° C folgenden Gehalt an Enol bei einigen Lösungsmitteln [3]):

	Prozentgehalt der Lösung	Enol in Prozenten
Äthyläther	30	11,0
Schwefelkohlenstoff	30	25,0
Chloroform	50	2,0
Petroläther	3	27,5
Hexan	3	31,0

Was die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Konzentration anbetrifft, so fanden Meyer und Kappelmeier folgendes:

---

[1]) Lieb. Ann. **380**, 235 (1911); Knorr und Mitarbeiter fanden, Ber. **44**, 1147 (1911), als Zeit für eine Oszillation ½ Jahr. — [2]) Eine Beziehung zur Dissoziationskonstanten konnte nicht beobachtet werden (vgl. l. c., S. 226 bis 227). — [3]) Vgl. auch K. H. Meyer, Lieb. Ann. **380**, 226 (1911).

Bis zu Verdünnungen, die sich mit Hilfe der Titration noch genau untersuchen lassen, ist das Gleichgewicht von der Konzentration abhängig und zwar nimmt die Menge des Enols mit der Verdünnung zu. Es sei hier nur die Tabelle für Lösungen des Acetessigesters in absolutem Alkohol wiedergegeben [1]).

Prozentgehalt der Lösung an Ester	Prozentgehalt nebenstehender Lösung an Enol	Prozentgehalt der Lösung an Ester	Prozentgehalt nebenstehender Lösung an Enol
65	7,8	11,0	11,6
57	8,1	5,6	12,5
34	8,7	2,2	12,7
25	10,2	9,8	13,2
19	10,8		

Wie wesentlich nahe verwandte Atomgruppen im Molekül des Acetessigesters das Gleichgewicht beeinflussen können, zeigt folgende Tatsache. Während der gewöhnliche Acetessigester, das acetessigsaure Äthyl 7,4 Proz. Enol enthält, fand Meyer im acetessigsauren Methyl unter gleichen Bedingungen nur 4 Proz. Enol.

Ebenso wie beim Acetessigester gelang es Knorr [2]) wie Meyer [3]) auch aus Benzoylessigester die Enolform rein abzuscheiden, die bei gewöhnlicher Temperatur fest ist und bei 41° schmilzt. Auch der gewöhnliche Benzoylessigester ist ein allelotropes Gemisch von Keton und Enol, und zwar enthält bei Zimmertemperatur benzoylessigsaures Methyl 16,7 Proz., benzoylessigsaures Äthyl 29,2 Proz. Enol. Beim Erwärmen des Esters vermehrt sich die Menge des Enols. Die Umlagerungsgeschwindigkeit von Enol in Keton und umgekehrt ist von der Größenordnung wie die des Acetessigesters.

In Lösungen verschiebt sich das Gleichgewicht ähnlich wie beim Acetessigester, nur enthalten sie mehr Enol.

In folgender Tabelle sind dann noch die Enolmengen in einigen anderen hierher gehörigen Verbindungen mitgeteilt [4]):

---

[1]) Lösungen in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Hexan vgl. Ber. **44**, 2723. Über die van 't Hoff-Dimrothsche Konstante, S. A., **380**, 231. — [2]) Ber. **44**, 2767 (1911). — [3]) Ber. **44**, 2729 (1911). — [4]) An diesen Zahlen werden vermutlich noch kleine Korrekturen angebracht werden.

	Enol in Prozenten
Acetessigsaures Methyl	4,4
Methylacetessigsaures Methyl	3,16
Bromacetessigsaures Äthyl	4,0
Acetondicarbonsaures Äthyl	16,8
Acetylaceton [1])	80,4
Benzoylaceton (fest)	98—99

Erwähnt sei noch, daß eine Molekulargewichtsbestimmung des Acetessigesters in Chloroformlösung nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung ergab, daß er bei — 62° noch monomolekular ist [2]).

VIII.

Physikalisch-chemische Einflüsse.

Beziehungen zwischen Physik und organischer Chemie.

In der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts haben Männer wie Gay-Lussac, Avogadro, Ampère, Faraday, Mitscherlich, Bunsen, Dulong und Petit u. a. sowohl die Chemie als auch Physik mit bahnbrechenden Entdeckungen bereichert. Die meisten Chemiker jener Zeit waren mit physikalischen Methoden gut bekannt. In dem Maße aber wie die organische Chemie sich als ungemein entwickelungsfähig zeigte, begann man mehr und mehr dies Gebiet zu bebauen, und es zeigte sich, daß man hier mit relativ sehr wenigen physikalischen Methoden auskam. W. Nernst [3]) hat es in einem Vortrage sehr schön geschildert, wie die physikalischen Apparate damals in den chemischen Laboratorien immer mehr überflüssig wurden und schließlich fast ganz verschwanden. Die organischen Chemiker erkannten im Laufe der oben dargelegten Entwickelung ihrer Wissenschaft, daß der Kohlenstoff mit einer relativ kleinen Anzahl von Elementen eine sehr große Anzahl von Verbindungen zu bilden vermag. Sie erhielten allmählich einen so genauen Einblick in die Moleküle der organischen Verbindungen, daß sie Ort und Funktion eines jeden Atoms im Molekül angeben

[1]) Ber. **44**, 2771 (1911). — [2]) Stobbe, Lieb. Ann. **352**, 147 (1907). — [3]) Die Ziele der physikalischen Chemie. Festrede zur Einweihung des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie zu Göttingen 1896.

konnten. So entstanden die Struktur- und Konstitutionsformeln der organischen Verbindungen. Es zeigte sich nun, daß gewisse physikalische Eigenschaften organischer Verbindungen in gesetzmäßiger Beziehung zu ihrer Struktur oder Konstitution stehen.

Zur Einleitung in dies Gebiet müssen wir den Begriff der additiven Eigenschaften kennen lernen. Wenn sich z. B. 2 Atome Kohlenstoff mit 6 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff verbinden, wenn also 1 Mol. C_2H_6O entsteht, so wissen wir, daß das Gewicht dieses Moleküls gleich der Summe der Gewichte der Atome ist, die es zusammensetzen, also abgerundet =

$$2 \times 12 + 6 \times 1 + 1 \times 16 = 46.$$

Dabei ist es einerlei, wie die Atome untereinander gebunden sind. Diese, für den Chemiker selbstverständliche Tatsache gibt uns das beste Beispiel für den Begriff der additiven Eigenschaften der Atome. Bei den Homologen des Moleküls C_2H_6O z. B. C_3H_8O, $C_4H_{10}O$ usw. nimmt das Molekulargewicht jedesmal genau um $CH_2 = 14$ zu: Das Gewicht (Masse) ist eine vollkommen additive Eigenschaft der Atome.

Auch andere Eigenschaften der Atome in chemischen Verbindungen hat man schon früh unter dem Gesichtspunkt der Additivität betrachtet. Nehmen wir z. B. statt des Gewichts das Volumen und betrachten wir das Molekularvolumen V, das ist das Volumen in Kubikzentimetern, das ein Grammolekül einer Verbindung einnimmt (gemessen beim Siedepunkt der Verbindung). Für Fettsäuren ergab sich z. B.:

	V	
Ameisensäure . .	42	} 22
Essigsäure . . .	64	} 22
Propionsäure . .	86	} 22
Buttersäure . . .	108	

Wie beim Gewicht bemerkt man auch hier bei einer Zunahme des Moleküls um CH_2 einen gleichen Zuwachs des numerischen Wertes des Molekularvolumens, also eine additive Eigenschaft. H. Kopp fand, daß auch bei den Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Estern, Aldehyden und Ketonen der Zuwachs des Molekularvolumens für eine CH_2-Gruppe 22 beträgt. Gleichen Unterschieden in der Zusammensetzung (hier CH_2) entsprechen also gleiche Unterschiede im numerischen Wert des Molekularvolumens.

Nun fand Kopp weiter, daß Verbindungspaare wie $C_4H_{10}O$, C_6H_6O, ferner $C_5H_{12}O$, C_7H_8O u. a. das gleiche Molekularvolumen

haben. Im Sinne der damaligen Anschauungen konnte man sich denken, daß in solchen Verbindungen 4 Atome Wasserstoff durch 2 Atome Kohlenstoff ersetzt sind. Darum schloß Kopp, daß, wenn in einer Verbindung 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom Kohlenstoff ersetzt werden, das Molekularvolumen unverändert bleibt. Für CH_2 hatte sich der Wert 22 ergeben. Da das Molekularvolumen von 2 Atomen Wasserstoff gleich war dem von 1 Atom Kohlenstoff, so mußte das Atomvolumen des letzteren $\frac{22}{2} = 11$ sein und das Atomvolumen des Wasserstoffs 11 : 2 oder 5,5. In ähnlicher Weise berechnete man die Atomvolumina anderer Elemente und fand sie für O = 7,8, Cl = 22,8, Br = 29,1, J = 39,6 usw.

Nun ließ sich durch einfache Addition der Atomvolumina das Molekularvolumen einer Verbindung bekannter Zusammensetzung berechnen. Das Molekularvolumen der Verbindung C_2H_6O z. B. mußte sein:

$$2 \times 11 + 6 \times 5{,}5 + 1 \times 7{,}8 = 62{,}8.$$

Gefunden wurde 62,3 [1]).

Vielfach stimmten in der Tat die so berechneten mit den gefundenen Werten überein, oft stimmten sie aber auch nicht. Bei sauerstoffhaltigen Verbindungen ergaben sich zuerst erhebliche Unterschiede zwischen den berechneten und den gefundenen Werten. Für die Valeriansäure, $C_5H_{10}O_2$, berechnete sich das Molekularvolumen zu 126,5, die experimentelle Bestimmung ergab den Wert 130,5. Kopp führte diese Abweichungen auf die Art der Bindung des Sauerstoffs in den Molekülen organischer Verbindungen zurück. Er wies nach, daß der Sauerstoff ein ganz anderes Atomvolumen besitzt, wenn er ketonartig (doppelt an Kohlenstoff gekettet), als wenn er als Hydroxyl damit verbunden ist. Im ersteren Fall berechnet sich sein Atomvolumen zu 12,2, im zweiten zu 7,8. In der Valeriansäure, $C_4H_9C{<}^{O}_{OH}$, ist ein Atom ketonartig, das andere hydroxylartig gebunden, und wenn wir unter diesem Gesichtspunkt das Molekularvolumen berechnen, so erhalten wir:

$$5 \times 11 + 10 \times 5{,}5 + 12{,}2 + 7{,}8 = 130,$$

während 130,5 gefunden wurde. Wie beim Sauerstoff ist es auch bei anderen Atomen. Spielen sie in der Konstitution einer Ver-

[1]) Die Dichte des Alkohols bei seinem Siedepunkt ist 0,73815, folglich ist das Molekularvolumen $= \frac{46}{0{,}73815} = 62{,}32$.

bindung nicht die gleiche Rolle, sind sie also verschiedenartig gebunden, so hat ihr Atomvolumen einen verschiedenen Wert. Solche Einflüsse, die durch die Konstitution bedingt sind, nennt man konstitutive Einflüsse[1]).

Aus den additiven und konstitutiven Eigenschaften der Atome kann man heutzutage meist in großer Annäherung die numerischen Werte mancher Eigenschaften von Molekülen bekannter Konstitution berechnen. Ja, in manchen zweifelhaften Fällen wird man von verschiedenen Konstitutionsmöglichkeiten diejenige wählen, deren berechneter Wert dem gefundenen am nächsten kommt.

Das geschieht besonders häufig in der „Spektrochemie", einem Gebiete, das die Beziehungen zwischen Lichtbrechungsvermögen und Konstitution besonders organischer Verbindungen zum Gegenstande hat. Wir müssen es etwas genauer kennen lernen, weil es das am meisten angewendete ist und zur Weiterentwickelung der Theorien wesentlich beigetragen hat.

Die Tatsache, daß ein Lichtstrahl stets aus einer Fortpflanzungsrichtung abgelenkt (gebrochen) wird, wenn er aus einem weniger dichten Medium (z. B. Luft) in ein dichteres (Wasser, Glas usw.) übertritt, ist die Grundlage für die Lehre von der Lichtbrechung. Die verschiedenen Körper haben die Fähigkeit, das Licht verschieden stark zu brechen, haben verschiedene lichtbrechende Kraft. Snellius fand, daß der Sinus des Einfallwinkels (i) zum Sinus des Brechungswinkels (r) für dieselben Substanzen in einem konstanten Verhältnis steht. Dies Verhältnis ist gleich dem Verhältnis der Geschwindigkeiten (v und v_1) des Lichtes in beiden Medien und wird Brechungsindex oder Brechungsexponent (n) genannt.

$$n^{2}) = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{v}{v_1}.$$

---

[1]) Eine wichtige Fortbildung dieser Ansichten liegt in den schönen Arbeiten von I. Traube. Leider können sie hier nicht berücksichtigt werden, doch sei auf sie hingewiesen. Zusammenfassung in Ahrens' Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge, Bd. 4 (1899). Siehe a. Ber. **25**, 2524; **27**, 3173, 3179; **28**, 410, 2722, 2728, 2924, 3292; **29**, 2732; **30**, 265; **31**, 157; **40**, 130, 723, 734. — [2]) Der Brechungsexponent wird gegen Luft gemessen. Er gibt also an, um wievielmal schneller sich das Licht in der Luft fortpflanzt als in einem Körper. Die übliche Schreibweise $n_D^{20^0}$ besagt, daß der Brechungsexponent bei 20° C für Natriumlicht bestimmt wurde.

Auf Grund seiner Emissionshypothese des Lichtes suchte Newton seinerzeit die Beziehungen zwischen Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in verschiedenen Körpern und der stofflichen Beschaffenheit dieser Körper festzustellen. Er gelangte zu dem Resultat, daß das um 1 verminderte Quadrat des Brechungsexponenten als Maß für die Stärke der Lichtbrechung gelten könne. Den Ausdruck $n^2 - 1$ nannte er die lichtbrechende Kraft eines Körpers.

Nun ist die lichtbrechende Kraft eines Körpers abhängig von seinem spezifischen Gewicht, das ist seiner Dichte (d), und zwar so, daß die dichteren Körper in der Regel die stärker brechenden sind. Reduziert man die lichtbrechende Kraft der verschiedenen Körper auf gleiche Dichte, so erhält man den Ausdruck:

$$\frac{n^2 - 1}{d},$$

den Newton das spezifische Brechungsvermögen nannte. Es sollte für jeden Körper eine charakteristische Konstante sein.

Als nun die Undulationstheorie des Lichtes zur Herrschaft gelangt war, zweifelte man an der Richtigkeit der Newtonschen Formel, und Laplace kam zu der Ansicht, daß sie von Temperatur und Dichte abhängig sei, also keine Konstante wäre. Eine experimentelle Untersuchung von Arago und Biot ergab, daß die Newtonsche Formel des spezifischen Brechungsvermögens $\frac{n^2 - 1}{d}$ für Gase konstante Werte liefere. Für den flüssigen und festen Aggregatzustand wiesen aber Gladstone und Dale, sowie Landolt[1]) und Wüllner nach, daß obige Formel für verschiedene Temperaturen verschiedene Werte gibt, also keine Konstante ist. Die gleichen Forscher fanden aber[2]), daß eine etwas modifizierte Formel für das spezifische Brechungsvermögen, nämlich $\frac{n - 1}{d}$, auch für den flüssigen und festen Aggregatzustand bei allen Temperaturen fast unveränderliche Werte gibt. Dadurch bürgerte sich dieser Ausdruck als eine wichtige physikalische Konstante ein und wird z. B. in England noch heute viel benutzt.

Da die Chemiker ihre Konstanten in der Regel nicht auf die gewöhnliche Maßeinheit, sondern auf das Grammolekül (m) beziehen,

[1]) Poggend. Ann. **123**, 595. — [2]) Ebend. **133**, 1.

so schlug Berthelot vor, statt des spezifischen Brechungsvermögens $\frac{n-1}{d}$ das molekulare Brechungsvermögen $\frac{n-1}{d}m$ den Betrachtungen zugrunde zu legen. Mit dieser Formel wurden die grundlegenden Gesetze abgeleitet, aber heute benutzt man eine andere Formel.

Der Ausdruck $\frac{n-1}{d}$ war rein empirisch gefunden worden und entbehrte der theoretischen Begründung. Nun kamen auf Grund theoretischer Untersuchungen H. A. Lorentz[1]) und L. Lorenz[2]) unabhängig voneinander zu folgender Beziehung zwischen Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes und dem spezifischen Gewicht:

$$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = Const.$$

Lorentz war dabei von der elektromagnetischen Lichttheorie ausgegangen, Lorenz von der gewöhnlichen Theorie über die Fortpflanzung des Lichtes.

Dieser Ausdruck stimmte für den gasförmigen Zustand ebenso gut wie der empirische. Er ergab aber auch für den flüssigen und festen Zustand in größerem Intervall konstantere Werte als die alte Formel. Darum werden heutzutage fast alle Untersuchungen auf die Lorentz-Lorenzsche Formel des spezifischen Brechungsvermögens bzw. auf die folgende des molekularen Brechungsvermögens oder, wie man kurz sagt, der Molekularrefraktion M_λ bezogen:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{m}{d} = M_\lambda.$$

λ bedeutet dabei die Wellenlänge, bei der n bestimmt wurde, denn für die verschiedenen Farben des Lichtes hat der Brechungsexponent n verschiedene Werte. Meist verwendet man das gelbe Licht der Natriumflamme oder die Linien α, β, γ des Wasserstoffspektrums für die Bestimmung des Brechungsexponenten und erhält so M_D bzw. M_α, M_β, M_γ.

Ein Strahlenbündel weißen Lichtes möge durch ein Hohlprisma, das mit Wasser gefüllt ist, gehen. Dann werden die Strahlen verschiedener Wellenlänge, die es zusammensetzen, ver-

[1]) Wiedem. Ann. **9**, 641 (1880). — [2]) Ebend. **11**, 70 (1880).

schieden stark gebrochen und treten als die Farben, Rot, Orange Gelb, Grün, Blau, Indigo, Violett in Erscheinung. Die Entfernung von Rot bis Violett hat unter gleichartigen Meßbedingungen für ein und dieselbe Substanz immer die gleiche Größe, für Wasser z. B. 1 cm. Für verschiedene Substanzen ist diese Entfernung verschieden und von deren chemischer Natur abhängig. Unter denselben Meßbedingungen, für die der Abstand von Rot bis Violett gleich 1 ist, wenn das Hohlprisma mit Wasser gefüllt ist, ist er stets gleich 6,5, wenn sich Schwefelkohlenstoff darin befindet. Für jeden chemisch durchaus gleichen Körper hat dieser Abstand, bei völlig gleichen Bedingungen gemessen, stets die gleiche Größe, für verschiedene Substanzen verschiedene Größe. Analog ist es auch mit den Abständen der einzelnen Farben untereinander. Man sagt: die verschiedenen Substanzen haben eine verschieden große Farbenzerstreuung oder Dispersion. Auch sagt man z. B. Schwefelkohlenstoff hat eine viel stärkere dispergierende Kraft als Wasser. Meist mißt man das Dispersionsvermögen eines Stoffes durch die Differenz der Brechungsexponenten roter und violetter Strahlen bekannter Wellenlänge, z. B. der Wasserstofflinien γ (B) und α (H), also $n_\gamma - n_\alpha$.

Auch das Dispersionsvermögen der Stoffe steht mit ihrer Dichte im Zusammenhang. Brühl[1]) fand, daß die Formeln:

$$\frac{n_\gamma^2 - 1}{(n_\gamma^2 + 2)\,d} - \frac{n_\alpha^2 - 1}{(n_\alpha^2 + 2)\,d} = \text{spezifisches Dispersionsvermögen}$$

$$\left(\frac{n_\gamma^2 - 1}{n_\gamma^2 + 2} - \frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2}\right)\frac{m}{d} = \text{molekulares Dispersionsvermögen}$$

als ein konstantes, von Temperatur, Dichte und Aggregatzustand nahezu unabhängiges Maß der betreffenden Dispersion gelten können. Nach Brühl ist die optische Dispersion eines Körpers eine Eigenschaft, die von der Struktur einer organischen Verbindung in weit höherem Maße abhängig ist als das Brechungsvermögen. Veränderungen in der Struktur, also in den gegenseitigen Bindungen der Atome, zeigen sich meist viel stärker in den Zahlen für die Dispersion als in denen für das Brechungsvermögen organischer Verbindungen. Deshalb findet man in der modernen chemischen Literatur neben den spezifischen und molekularen Refraktionen auch die entsprechenden Dispersionen an-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 140 (1891).

gegeben. — Für vergleichende Untersuchungen über das Brechungsvermögen verschiedener Körper wird neuerdings von Auwers und Eisenlohr[1]) empfohlen, statt der Molekularrefraktion besser den hundertfachen Wert des spezifischen Brechungsvermögens zu nehmen, den sie mit Σ_α, Σ_D usw. bezeichnen. Dieser Wert soll allein einen richtigen Maßstab für die Bedeutung der beobachteten Exaltationen (siehe später) geben.

Praktische Ausführung: Bei der Bestimmung der Brechungsexponenten n_λ, aus denen die spezifischen und molekularen Refraktionen und Dispersionen berechnet werden, ist es sehr wesentlich, die Temperatur genau konstant zu halten (meist wird 20° gewählt). Am bequemsten und einfachsten verwendet man für farblose oder wenig gefärbte Substanzen ein Pulfrichsches Refraktometer. Es ist besonders in der Zeißschen Ausführung sehr zu empfehlen, weil sich dabei die Temperatur leicht regulieren läßt. Als Lichtquellen dienen besonders Natrium- und Wasserstofflicht (rotes und violettes). Bei konstanter Temperatur muß der abgelesene Winkel konstant bleiben. Wird er z. B. fortwährend größer, so beweist das, daß Polymerisation eintritt, und dann hat natürlich die Bestimmung keinen Wert.

Das spezifische Gewicht oder, was hier dasselbe ist, die Dichte d (s. Formel) muß sehr genau bestimmt werden. Am gebräuchlichsten ist hier ein Ostwaldsches Pyknometer, das etwa 3 ccm faßt. Als Temperatur wählt man selbstverständlich die gleiche, bei der auch n bestimmt wird. Doch muß die Dichte für Wasser von 4° C angegeben werden, denn auf diese Dichte sind auch die Atomrefraktionen bezogen. Dagegen ist es hier praktisch ziemlich gleichgültig, ob man die Dichte auf den luftleeren Raum bezieht oder nicht (obwohl dies am exaktesten wäre). Auwers und Eisenlohr empfehlen für das Molekulargewicht nicht die abgerundeten, sondern die auf vier Stellen berechneten Molekulargewichte zu benutzen. Einer eventuell eintretenden Polymerisation wegen sollte zudem immer angegeben werden, ob die Verbindung sofort nach der Reinigung geprüft wurde oder wie lange später[2]).

---

[1]) Ber. 43, 809 (1910). — [2]) Alles Nötige für die praktische Bestimmung der Refraktion und Dispersion findet man in dem kürzlich erschienenen Werkchen von W. A. Roth und F. Eisenlohr: „Refraktometrisches Hilfsbuch", Leipzig 1911, Veit u. Co.

Analog wie Kopp u. a. beim Molekularvolumen prüfte nun Landolt seit 1864 bei der Molekularrefraktion den Einfluß der Atome im chemischen Molekül. Wird die Brechung des Lichtes nur durch das Gewichtsverhältnis (Maße) der Atome im Molekül bedingt oder ist auch die Art der Zusammenlagerung der Atome von Einfluß? Ist die Molekularrefraktion eine rein additive oder ist sie auch eine konstitutive Eigenschaft?

Landolt fand zunächst, daß isomere Verbindungen nahezu die gleiche Molekularrefraktion besitzen. Dann verglich er die Molekularrefraktion des Glycerins, $C_3H_8O_3$ [34,32][1]), mit der von Mischungen, die ebenfalls die Zusammensetzung $C_3H_8O_3$ haben, wie $C_2H_5OH + HCOOH$ und $CH_3OH + CH_3.COOH$. Auch bei diesen Mischungen fand er fast die gleiche Molekularrefraktion. Die Lichtbrechung schien darnach eine additive Eigenschaft der Atome im Molekül zu sein, und darum machte sich Landolt daran, die Atomrefraktionen der Elemente zu bestimmen. Methylalkohol, CH_4O (13,17), und Acetaldehyd, C_2H_4O (18,58), unterscheiden sich in der Zusammensetzung um ein Kohlenstoffatom, und die Differenz der Molekularrefraktionen beider, 5,41, mußte die Atomrefraktion des Kohlenstoffatoms sein. Analog ergab sich aus Acetaldehyd, C_2H_4O (18,58), und Äthylalkohol, C_2H_6O (20,7), die Atomrefraktion für Wasserstoff zu 1,06 usw. Das Mittel aus einer großen Anzahl von Versuchen lieferte für die Atomrefraktionen folgende Werte: C = 5; H = 1,3; O = 3.

Als Landolt nun mit Hilfe dieser Zahlen die Molekularrefraktion eines Moleküls durch Addition der Atomrefraktionen berechnete, fand er bei Alkoholen, Äthern und Säuren im ganzen gute Übereinstimmung der berechneten mit den experimentell gefundenen Werten. Bei anderen organischen Verbindungen ergaben sich indessen Differenzen, die Landolt zu der Ansicht brachten, daß die Molekularrefraktion doch keine ganz genau additive Eigenschaft wäre. Bei den homologen Reihen fand er, daß die Molekularrefraktion wie das Molekularvolumen mit steigender Kohlenstoffzahl immer zunahm. Bei Alkoholen, Äthern und Säuren entsprach einer Zunahme des Moleküls um CH_2 ein fast konstantes Wachstum der Molekularrefraktion um 7,2.

---

[1]) Die eingeklammerten Zahlen geben den Wert der Molekularrefraktion an.

Landolt und, unabhängig von ihm, Gladstone kamen zu dem Resultat, daß das Brechungsvermögen hauptsächlich durch das Gewichtsverhältnis der Elemente im Molekül bedingt wäre, daß die Atomgruppierung dagegen einen geringen, jedoch oft merklichen Einfluß ausübe. Es sind also sowohl additive als auch konstitutive Einflüsse, die sich bei der Molekularrefraktion geltend machen.

Das Studium der konstitutiven Eigenschaften wurde nun von J. W. Brühl weiter fortgesetzt, und er hat diesen Zweig der Spektrochemie auf eine solche Höhe gebracht, daß ihr Ausbau zum Muster für analoge Gebiete wurde.

Zunächst stellte Brühl fest, daß die neutrale, saure oder alkalische Beschaffenheit der Verbindungen die Abweichungen in der Molekularrefraktion nicht bedingen könne. Aber er fand stets die Abweichungen zwischen gefundenen und berechneten Werten bei den organischen Verbindungen, die wir als ungesättigt bezeichnen und in unseren Formeln mit mehrfachen Bindungen versehen. Die ungesättigten organischen Verbindungen zeigten durchweg höhere Werte der Molekularrefraktion (M_λ), als sich aus ihren Atomrefraktionen berechnete, und zwar desto höhere, je ungesättigter sie waren. Als Beispiel möge das Benzol dienen. Die Molekularrefraktion desselben berechnet sich in folgender Weise:

Die Atomrefraktion für 6 Kohlenstoffatome ist. . .	6×5	$= 30$
„ „ „ 6 Wasserstoffatome „ . . .	$6 \times 1{,}3$	$= 7{,}8$
Molekularrefraktion des Benzols berechnet.		$= 37{,}8$
„ „ „ gefunden		$= 43{,}7$

Der gefundene Wert ist nun rund sechs Einheiten höher als der berechnete, was bei der großen Genauigkeit der optischen Methoden eine sehr erhebliche Abweichung bedeutet.

Nun ist das Benzol ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, und nach der Kekuléschen Formel erteilt man ihm drei doppelte Bindungen. Da bei Körpern mit einfachen Bindungen der Atome in der Regel übereinstimmende Werte zwischen Berechnung und experimenteller Bestimmung gefunden werden, so kam man auf den Gedanken, den Überschuß der Molekularrefraktion bei ungesättigten Verbindungen auf die mehrfachen Bindungen zu verteilen, die in ihren Strukturformeln vorkommen. Das Benzol zeigt eine um sechs Einheiten höhere Molekularrefraktion, als sich aus den

Atomrefraktionen berechnet. Dieser Überschuß verteilt sich auf drei doppelte Bindungen, folglich kommt auf eine Äthylenbindung der Wert 2. Dieser Betrag, der also für jede doppelte Kohlenstoffbindung bei ungesättigten Körpern der Summe der Atomrefraktionen zuzufügen ist, nennt man Inkrement der Kohlenstoffdoppelbindung und bezeichnet ihn mit ⌐.

Wie für die doppelte Kohlenstoffbindung berechnete man auch für die dreifache das Inkrement und fand es, wie zu erwarten war, höher, nämlich 2,2. Man drückt es durch das Zeichen ⌐ aus. Ebenso wie beim Molekularvolumen erwies sich der Wert der Atomrefraktion für doppelt gebundenen Sauerstoff als ein anderer wie für hydroxylartig gebundenen Sauerstoff. Ja, ätherartig gebundener Sauerstoff hatte wieder eine andere Atomrefraktion, und alle Verfeinerungen in der strukturellen Verknüpfung der Atome ließen sich durch Inkremente und Unterschiede in den Atomrefraktionen darstellen. Als besonders kompliziert erwiesen sich die Verhältnisse beim Stickstoff. Bei ihm wechselt die Atomrefraktion besonders mannigfaltig mit der Bindungsart, und die Verhältnisse sind hier noch nicht in wünschenswerter Weise geklärt.

J. W. Brühl hat dieses System der Spektrochemie bereits zu hoher Vollendung gebracht und gezeigt, wie es wertvolle Dienste für die Konstitutionsbestimmung leisten kann.

Von anderer Seite wurde die Molekularrefraktion daraufhin auch öfters und nicht immer sachgemäß zu Konstitutionsbestimmungen herbeigezogen. Da war es ganz besonders freudig zu begrüßen, daß K. Auwers und F. Eisenlohr[1]) nach Brühls Tode sich dieser Frage annahmen, ihre Grundlagen kritisch prüften und vervollständigten. Sie haben denn auch diesen Teil der Spektrochemie den Fortschritten der Konstitutionslehre angepaßt.

Zunächst nahm Eisenlohr eine Neuberechnung der Atomrefraktionen vor[2]). Bisher hatte man hauptsächlich die von Conradi berechneten Atomrefraktionen gebraucht, die indessen nicht allen Bedingungen genügen, die man von ihnen verlangen muß. Eisenlohr kam bei seinen Neuberechnungen zu folgenden

[1]) Ber. **43**, 806 (1910); Journ. f. prakt. Chem. **82**, 65 (1910); **84**, 1 (1910). — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **75**, 585 (1910); s. a. „Refraktometrisches Hilfsbuch", S. 128.

Werten der Atomrefraktionen, -dispersionen (H_γ–H_α) und Inkremente, die man jetzt wohl allgemein an Stelle der Conradischen verwenden wird:

		Atomgewicht	H_α	D	H_β	H_γ	H_β–H_α	H_γ–H_α
Gruppe CH_2	CH_2	14,02	4,598	4,618	4,668	4,710	0,071	0,113
Kohlenstoff	C	12,00	2,413	2,418	2,438	2,466	0,025	0,056
Wasserstoff	H	1,01	1,092	1,100	1,115	1,122	0,023	0,029
Carbonylsauerstoff . .	$O^{\cdot\cdot}$	16,00	2,189	2,211	2,247	2,267	0,057	0,078
Äthersauerstoff . . .	O<	16,00	1,639	1,643	1,649	1,662	0,012	0,019
Hydroxylsauerstoff . .	$O^{\cdot}$	16,00	1,522	1,525	1,531	1,541	0,006	0,015
Chlor	Cl	35,46	5,933	5,967	6,043	6,101	0,107	0,168
Brom	Br	79,92	8,803	8,865	8,999	9,152	0,211	0,340
Jod	J	126,92	13,757	13,900	14,224	14,521	0,482	0,775
Äthylenbindung . . .	$\overline{\mathrm{F}}$	—	1,686	1,733	1,824	1,893	0,138	0,200
Acetylenbindung . . .	$\overline{\overline{\mathrm{F}}}$	—	2,328	2,398	2,506	2,538	0,139	0,171
Stickstoff in prim. aliphatischem Amin .	=N–C	14,01	2,309	2,322	2,368	2,397	0,059	0,086
Stickstoff in sekund. aliphat. Aminen . .	$-N<^{C}_{C}$	14,01	2,475	2,499	2,561	2,603	0,086	0,119
Stickstoff in tertiärem aliphat. Amin . . .	$N<^{C}_{C}{}_{C}$	14,01	2,807	2,840	2,940	3,000	0,133	0,186
Nitrilstickstoff	N≡C	14,01	3,054	3,070	3,108	3,129	0,055	0,065

Sehen wir zunächst am Beispiel des Acetessigesters, wie man mit Hilfe der Molekularrefraktion Aufschlüsse über seine Konstitution erhalten kann. Zwei Formeln sind für diesen Körper von jeher diskutiert worden, die eigentliche Acetessigesterformel:

$$CH_3 . C{<}^{O}_{CH_2} . C{<}^{O}_{O\,C_2H_5}$$

und die β-Oxycrotonsäureformel:

$$CH_3 . \overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}{=}CH . C{<}^{O}_{O\,C_2H_5}$$

Im Sinne der Atomrefraktionen und Inkremente wäre die erstere Formel zu schreiben $C_6H_{10}O_2^{\cdot\cdot}O<$ und die letztere $C_6H_{10}O^{\cdot\cdot}O^{\cdot}O<\overline{\overline{\mathrm{F}}}_1$. Berechnen wir nach diesen Formeln die Molekularrefraktionen nach für Licht von der Wellenlänge D, so erhalten wir:

Ketonform.		Enolform.	
C_6	$= 6 \times 2{,}418 = 14{,}508$	C_6	$= 6 \times 2{,}418 = 14{,}508$
H_{10}	$= 10 \times 1{,}100 = 11{,}000$	H_{10}	$= 10 \times 1{,}100 = 11{,}000$
$O_2^{\cdot\cdot}$	$= 2 \times 2{,}211 = 4{,}422$	$O^{\cdot\cdot}$	$= 1 \times 2{,}211 = 2{,}211$
$O<$	$= 1 \times 1{,}643 = 1{,}643$	$O^{\cdot}$	$= 1 \times 1{,}525 = 1{,}525$
		$O<$	$= 1 \times 1{,}643 = 1{,}643$
		$\overline{1}$	$= 1 \times 1{,}733 = 1{,}733$
Für $C_6H_{10}O_2^{\cdot\cdot}O<$ ber. M_D	$= 31{,}573$	Für $C_6H_{10}O^{\cdot\cdot}O^{\cdot}O<, \overline{1}$ ber. M_D	$= 32{,}620$

Gefunden wurde für Acetessigester von Zimmertemperatur der Wert $M_D = 32{,}00$[1]), der also zwischen den für die Keton- und Enolformel berechneten Werten liegt, und zwar näher an dem der Keton- als dem der Enolformel. In der Tat ist die Forschung auch auf chemischem Wege heute zu dem Resultat gekommen, daß der flüssige Acetessigester, so wie wir ihn beziehen, ein Gemisch von viel Acetylessigester und weniger β-Oxycrotonsäureester ist.

Schon früh hatte man bei einigen Gruppen von ungesättigten Verbindungen eine abnorm hohe Molekularrefraktion beobachtet. Sie übertraf die Berechnung noch stark, auch wenn man in angegebener Weise die Inkremente berücksichtigte. Das war besonders der Fall bei Körpern, die eine oder mehrere Äthylenbindungen im Zusammenhang mit einem Benzolkern hatten. Es verhielten sich z. B. von den beiden Verbindungen:

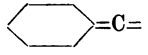
$$C_6H_5 . CH_2 . CH{=}CH_2 \quad \text{und} \quad C_6H_5 . CH{=}CH . CH_3$$

erstere normal und letztere abnorm.

Brühl[2]) fand besonders charakteristische Beispiele bei den Cinnamylverbindungen:

	Berechnet	Gefunden	Dispersion
$C_6H_5 . CH{=}CH . CHO$ Zimtaldehyd	$C_9H_8O^{\cdot\cdot}\overline{1}$ $M_\alpha = 39{,}78$	$M_\alpha = 43{,}51$	$M_\gamma - M_\alpha$ Gef. $= 4{,}17$ Ber. $= 1{,}65$
$C_6H_5 . CH{=}CH . C\lessgtr^{O}_{O}C_2H_5$ Zimtsäureester	$C_{11}H_{12}O^{\cdot\cdot}O<\overline{1}$ $M_\alpha = 50{,}58$	$M_\alpha = 53{,}62$	$M_\gamma - M_\alpha$ Gef. $= 3{,}82$ Ber. $= 1{,}88$
$C_6H_5 . CH{=}CH . CH$ $\quad\quad\quad

Ähnliche Beispiele führte Eijkmann bei den Propenylverbindungen auf, und bei allen überschritten die gefundenen Werte der Molekularrefraktion und -dispersion die berechneten so stark, daß man für so ungewöhnlich große Abweichungen den Namen Exaltation einführte. Exaltationen fand Tschugaeff auch bei Kohlenstoffdreiringen und Wallach bei den sogenannten semicyklischen Doppelbindungen, d. h. Körpern mit der Atomgruppierung:



Diese Befunde von Tschugaeff und Wallach sind von Auwers und Eisenlohr bestätigt worden, und damit ist es sichergestellt, daß auch Trimethylenderivate und semicyklische Doppelbindungen Exaltationen der Molekularrefraktion und -dispersion zeigen.

J. W. Brühl wies darauf hin, daß solche Exaltationen besonders bei Verbindungen beobachtet werden, die zwei ungesättigte Gruppen –C=C– oder ein –C=C– und ein –C=O in unmittelbarer Nachbarschaft (also konjugiert) haben. Als dann durch Thieles Theorie der Partialvalenzen die konjugierten Systeme von Doppelbindungen in den Vordergrund des Interesses traten, versuchte es Brühl, die Erscheinung der Exaltation allgemein mit dem Vorhandensein von konjugierten Doppelbindungen im Molekül in Zusammenhang zu bringen[1]). Er leitete Beziehungen ab, doch fanden Auwers und Eisenlohr, daß die von Brühl formulierten Gesetzmäßigkeiten über die Exaltationen mehrfach der Einschränkung bedürfen. Die Verhältnisse liegen wesentlich komplizierter, als Brühl sie aus seinem Material ableitete. Ich gebe die Resultate kurz nach dem augenblicklichen Stand der Forschung.

Etwas Wahres ist sicher an Brühls Befund, daß konjugierte ungesättigte Atomgruppen bei der Molekularrefraktion und in noch stärkerem Grade bei der Molekulardispersion eine Exaltation hervorrufen. Folgende Beispiele, die durch viele andere vermehrt werden können, bürgen dafür.

---

[1]) Ber. **40**, 900 und 1160 (1907).

	M_α	$M_\gamma - M_\alpha$
$CH_2=CH.CH_2.CH_2.CH=CH_2$ Diallyl C_6H_{10}	Gef. = 28,77 Ber. = 28,89 **— 0,12**	Gef. = 1,00 Ber. = 1,05 **— 0,05**
$CH_3.CH=CH.CH=CH.CH_3$ Isodiallyl C_6H_{10}	Gef. = 30,38 Ber. = 28,89 **+ 1,49**	Gef. = 1,57 Ber. = 1,05 **+ 0,52**
$CH_3O-C_6H_4-CH=CH-CH_3$ Anethol $C_{10}H_{12}O<$	Gef. = 47,70 Ber. = 45,89 **+ 1,81**	Gef. = 2,95 Ber. = 1,75 **+ 1,20**
$CH_3O-C_6H_4-CH_2-CH=CH_2$ Methylchavicol $C_{10}H_{12}O<$	Gef. = 45,95 Ber. = 45,89 **+ 0,06**	Gef. = 2,04 Ber. = 1,75 **+ 0,29**

Die fettgedruckten Zahlen sind die Exaltationen.

Doch zeigten sich auch Ausnahmen, denn gewisse Atomgruppierungen mit konjugierten Doppelbindungen zeigten keine Exaltation, sondern verhielten sich normal oder ergaben eine nur geringe Erhöhung. Besser noch als an der Molekularrefraktion und -dispersion erkennt man die Exaltationen an dem hundertfachen Wert der spezifischen Refraktion Σ_D bzw. Dispersion $\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$.

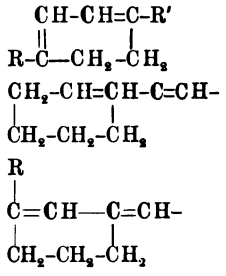
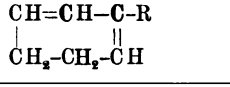
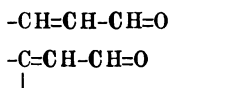
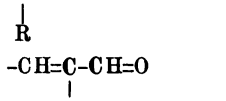
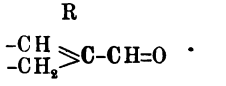
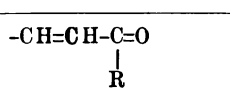
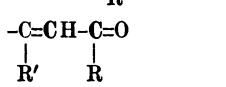
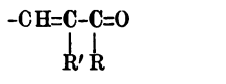
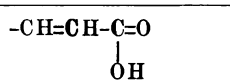
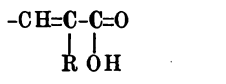
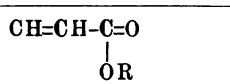
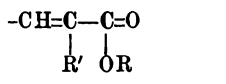
	Exaltation für		Exaltation für	
	M_D	Σ_D	$M_\gamma - M_\alpha$	$\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$CH_3.CH=CH-CH=CH-CH_3$	+ 1,71	+ 2,08	+ 0,52	+ 0,63 = 50 Proz.
$H_2C=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$ Diisopropenyl C_6H_{10}	+ 0,82	+ 1,00	+ 0,37	+ 0,45 = 35 Proz.

Man sieht, daß die beiden isomeren Verbindungen eine konjugierte doppelte Bindung enthalten, aber in der ersten sitzen die Methylgruppen an den endständigen, in der zweiten an den mittleren Kohlenstoffatomen der konjugierten Bindung. Dieser Unterschied bedingt bereits eine bedeutende Abnahme der Exaltation im zweiten Fall.

Aus dem Studium ähnlicher Fälle fanden Auwers und Eisenlohr ganz allgemein die Gesetzmäßigkeit: Treten Seitenketten an die zentralen Kohlenstoffatome eines konjugierten Systems –C=C–C=C–, so wird dessen optische Wirksamkeit herabgesetzt. Auch bei der Substitution der endständigen Kohlenstoffatome der konjugierten Doppelbindungen findet Herabsetzung des Wertes der Exaltation statt. Ein System konjugierter doppelter Bindungen, dessen optischer Wert in der angegebenen Weise durch Substitution verändert wird, nennen Auwers und Eisenlohr „gestörte" Konjugation. Je nachdem ein oder mehrere Substituenten die Störung hervorrufen, spricht man von „einfach" oder „mehrfach gestörter Konjugation".

Störungen in den konjugierten Systemen C=C–C=C und C=C–C=O setzen also die optische Exaltation herab. Diese Herabsetzung ist verschieden groß, je nach der Stellung, Art und Zahl der störenden Substituenten. Mehrfache Störungen können die Exaltationen gänzlich zum Verschwinden bringen, so daß derartige Körper, trotzdem sie konjugierte Doppelbindungen enthalten, optisch normal sind. Folgende Tabelle gibt davon einen Begriff. Es bedeuten hier $E\Sigma$-Refr. und $E\Sigma$-Disp. die Exaltationen des hundertfachen Wertes der spezifischen Refraktion bzw. Dispersion.

Körperklasse	Konjugiertes System	$E\Sigma$-Refr.	$E\Sigma$-Disp.
Aliphatische Kohlenwasserstoffe	-CH=CH-CH=CH-	1,90	50 Proz.
	-CH=CH-C(R)=CH	1,10	—
Styrole	-CH₂-CH₂>C-CH=CH-	1,10	45 Proz.
	-CH₂-CH₂>C(R)-C=CH-	0,70	30 „
	-CH₂-CH₂>C(R)-C(R′)=C-	0,45	20 „

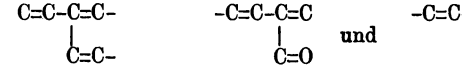
Körperklasse	Konjugiertes System	$E\Sigma$-Refr.	$E\Sigma$-Disp.
Hydroaromatische Kohlenwasserstoffe		0,8–1,2	40 Proz.
		*0,25*	*20* „
Aldehyde — acyclisch		*1,80*	*50* Proz.
		*1,25*	*45* „
cyclisch		*1,00*	*45* „
Ketone — acyclisch		*0,90*	*30* bis *40* Proz.
acyclisch und cyclisch		*0,85*	
		*0,50*	—
Säuren		*1,10*	*40* Proz.
		*0,80*	—
Ester		*0,80*	*30* Proz.
		*0,50*	*20* „

Nun gibt es Moleküle, in denen nicht nur zwei, sondern eine größere Anzahl Doppelbindungen zu mehrfach konjugierten Systemen vereinigt sind. Hier sind zwei Fälle spektrochemisch scharf auseinanderzuhalten [1]), nämlich einerseits –C=C–C=C–C=C– und ähnliche Gruppierungen und andererseits –C=C–C=C– und Analogen.

Erstere nennt man „gehäufte", letztere „gekreuzte" konjugierte Doppelbindungen.

Jede Häufung von –C=C– hat allgemein eine außerordentliche Steigerung der optischen Exaltation zur Folge, ebenso, wenn eine C=O-Gruppe in gehäufte Konjugation mit –C=C– tritt. Für die gehäufte Konjugation O=C–C=C–C=O steigt die Exaltation aber nur um einen geringen Betrag.

Ebenso zeigen „gekreuzte" Konjugationen, wie



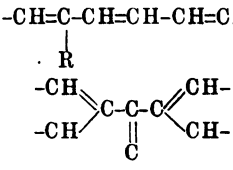
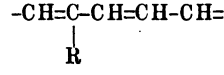
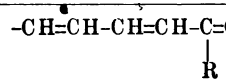
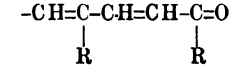
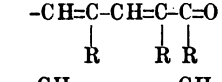
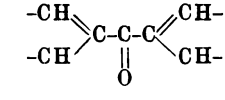
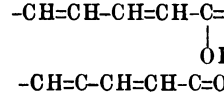
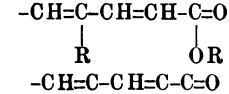
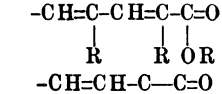
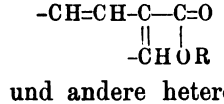
stets eine auffallend niedrige Exaltation. Diesen bisher allgemein gefundenen Unterschied zwischen gehäuften konjugierten Doppelbindungen kann man bei Konstitutionsbestimmungen eventuell mit heranziehen.

Die optischen Verhältnisse bei gehäuften und gekreuzten konjugierten Doppelbindungen sind wesentlich verwickelter als die bei einfachen Konjugationen, so daß feinere Gesetzmäßigkeiten noch nicht erkannt sind. Außerdem lassen sich die Exaltationen zahlenmäßig durch Inkremente noch nicht ausdrücken, sondern höchstens schätzen. Als Grundlage dafür geben Auwers und Eisenlohr [2]) für einige Gruppen von Verbindungen die abgerundeten Mittelzahlen der Exaltationen an, die in nebenstehender Tabelle zusammengestellt sind.

In gewissem Sinne liegt gehäufte Konjugation auch im Benzol vor, doch findet man hier keine Exaltationen und nennt es ein neutral konjugiertes System. Durch Substituenten kann aber dieser neutrale Charakter, wie wir sahen, so aufgehoben werden, daß Exaltationen auftreten.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 84, 37 (1911). — [2]) Ebend., S. 119.

Körperklasse	Konjugiertes System	$E\Sigma$-Refr.	$E\Sigma$-Disp.
Kohlenwasserstoffe		3,4	130 Proz.
		1,0	40 „
Aldehyde		3,3	150 Proz.
Ketone		3,3	145 Proz.
		2,7	110 „
		2,1	95 „
		1,0	45 „
Ester		2,4	120 Proz.
		2	100 „
		1,5	75 „
		0,5	25 „

Thiophen, Furfuran und andere heterocyklische Körper, die ebenfalls konjugierte Doppelbindungen enthalten, zeigen keinen höheren, sondern einen geringeren Wert, als sich aus den Atomrefraktionen usw. berechnet.

Dagegen zeigen Atomgruppen, die ein ungesättigtes Element in Verbindung mit einer Doppelbindung enthalten, z. B. u. a. deutliche, wenn auch kleine Exaltationen[1]).

[1]) Neueste Arbeiten K. Auwers s. Ber. **44**, 3514, 3525 (1911); F. Eisenlohr, Ber. **44**, 3188 (1911); s. dazu Auwers, Ber. **44**, 3679 (1911).

Verbindungen mit sich berührenden Doppelbindungen, wie –C=C=C–, sogenannte kumulierte Doppelbindungen, zeigen keine Exaltation.

Das Bild, das sich aus diesen Resultaten ergibt, ist kein ganz einfaches. Offenbar spiegeln sich die feinsten Veränderungen der Konstitution im optischen Verhalten wieder. Darum darf man diese Methode nie allein für eine Konstitutionsbestimmung maßgebend sein lassen, sondern stets nur zur Unterstützung und Ergänzung der chemischen Methoden. Man sollte nie aus dem Auge verlieren, daß die optischen Daten aus den von uns angenommenen strukturchemischen Gesetzen abgeleitet worden sind, daß sie diese zur Grundlage haben und mit ihnen stehen und fallen. Aber in den engeren Grenzen dieses Bereichs ist sie ein sehr wesentliches ergänzendes Hilfsmittel geworden, dem man nach dem augenblicklichen Stande der Forschung gern die Entscheidung über feinere Konstitutionsunterschiede, besonders über die Lage mehrfacher Bindungen, überläßt, wenn die chemischen Methoden unzuverlässig sind. Nur sollte man stets die nötigen Vorsichtsmaßregeln bei der Bestimmung der Refraktion und Dispersion beachten und vergleichende Versuche nie unterlassen. Die große Genauigkeit, verbunden mit der relativ leichten Ausführbarkeit, werden dieser spektrochemischen Methode immer neue Anhänger werben.

Lange nicht so eingehend studiert sind die Beziehungen zwischen Konstitution und anderen Eigenschaften organischer Verbindungen. Wir werden deshalb nur noch einige und diese kürzer behandeln.

Beziehungen zwischen Konstitution und optischem Drehungsvermögen.

Körper von asymmetrischer Struktur verursachen bekanntlich eine Drehung der Polarisationsebene des Lichtes. Hierher gehören besonders die Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom, soweit sie nicht durch Racemie oder intramolekulare Kompensation inaktiv sind. Auch bei diesen Verbindungen haben sich Einflüsse der Konstitution auf die Größe des spezifischen bzw. molekularen Drehungsvermögens [1]) nachweisen lassen. Anfangs glaubte Guye

[1]) Die ältere Literatur siehe Landolt, „Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen“ 2. Aufl. 1896.

bei seinen Untersuchungen über das Asymmetrieprodukt, daß die Masse (das Gewicht) der Substituenten am as-Kohlenstoffatom von ausschlaggebendem Einfluß auf das Drehungsvermögen wäre. Doch bestätigte sich das nicht und so ward der Blick wieder stärker auf den Einfluß der Konstitution gelenkt. Da fand man denn bald, daß Homologie, Ortsisomerie u. a. von Einfluß auf das Drehungsvermögen sind [1]), und daß es bei isomeren Verbindungen verschieden ist, je nach der Stellung der Substituenten im Molekül.

Dann hatte Freundler gefunden, daß die Phenylgruppe im Molekül eines optisch aktiven Körpers eine große Erhöhung des Drehungsvermögens verursacht. Tschugaeff [2]) bestätigte das, zeigte aber, daß die Phenylgruppe nur in der Nähe des asymmetrischen Komplexes eine bedeutende Erhöhung der Aktivität verursacht. Je entfernter die Phenylgruppe vom as-Kohlenstoffatom ist, desto mehr nimmt die Stärke der optischen Aktivität ab. Was für die Phenylgruppe gilt, gilt allgemein für alle Substituenten ohne as-Kohlenstoffatom.

P. Walden [3]), A. Haller [4]) und Hans Rupe [5]) untersuchten dann den Einfluß der Kohlenstoffdoppelbindung auf das Drehungsvermögen, und es ergab sich aus ihren Arbeiten folgendes: Negative und ungesättigte Gruppen wirken im allgemeinen verstärkend auf das Drehungsvermögen ein, aber auch hier wird die Wirkung mit wachsender Entfernung vom asymmetrischen Kohlenstoffatom immer schwächer, bis sie ganz verschwindet. Neuerdings hat sich besonders H. Rupe um den weiteren Ausbau dieses Gebietes verdient gemacht und an einem bedeutenden Material folgende Gesetzmäßigkeiten abgeleitet [6]):

1. In den Estern von Säuren mit optisch aktiven Alkoholen muß der negative Rest unmittelbar mit dem α-Kohlenstoffatom verbunden sein, damit er die optische Drehung erhöht. In weiterer Entfernung setzt er die Drehung herab.

2. Eine Häufung von stark negativen Resten (Phenyl) bewirkt einen starken Rückgang des Drehungsvermögens.

---

[1]) Binz, Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 723; Guye, Bull. soc. chim. **15**, 177; Ann. chim. phys. **7**, 142 (1895); Haller u. Müller, Compt. rend. **128**, 1370 (1895); Bull. soc. chim. **11**, 316 (1894); s. a. Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **17**, 245 (1895). — [2]) Ber. **31**, 1777 (1898). — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **20**, 569 (1896). — [4]) Compt. rend. **128**, 1270; **129**, 1005 (1899). — [5]) Lieb. Ann. **327**, 157 ff. (1903); **369**, 311 (1909); **373**, 121 (1910). — [6]) Ebend. **369**, 368 (1909).

3. Ersatz von Methyl durch Phenyl setzt im allgemeinen die optische Drehung beträchtlich herab.

4. Während die Kohlenstoffdoppelbindung fast nur polar auf das as-Kohlenstoffatom einwirkt, kommt dem schwereren Phenyl noch eine Schwerewirkung (Hebelwirkung) zu, diese tritt um so deutlicher hervor, je mehr sich das Phenyl vom asymm. Komplexe entfernt. Je näher sie diesem letzteren steht, desto mehr wird diese Wirkung durch die polare verdeckt; ferner[1]): „Eine doppelte Bindung in der β-γ-Stellung zur Carboxylgruppe ist ohne Einfluß auf das Drehungsvermögen einer mit einem optisch aktiven Radikal verbundenen Säure“ usw. s. l. c.

Beziehungen zwischen Konstitution und Verbrennungs- bzw. Bildungswärme organischer Verbindungen.

Innere Energie. Jeder Körper stellt so wie er uns in der Natur entgegentritt eine bestimmte Menge Energie vor, d. h. wir können mit ihm eine gewisse Arbeit leisten. Betrachten wir in dieser Hinsicht ein Stück Kautschuk. Wenn es auf einem erhöhten Orte liegt, kann es beim Heruntersinken Arbeit leisten, ebenso wenn wir es, etwa als Hammer, in Bewegung setzen. So besitzt es Energie der Lage oder kinetische Energie. Gerieben nimmt es elektrische Energie an und kann dadurch Wirkungen hervorbringen. Wir können den Kautschuk aber auch verbrennen und mit der dabei entstehenden Wärme Maschinen treiben, die Arbeit leisten. Diese letztere, vom äußeren Zustande des Körpers (Lage, Bewegung usw.) unabhängige, in seinem Inneren gleichsam aufgespeicherte Energie, nennt man die „innere Energie“ des Körpers. Die chemische Konstitution der Moleküle organischer Körper kann uns ein Bild der inneren Energie dieser Körper geben. Nehmen wir Kautschukstücke von gleichem Gewicht, gleicher chemischer Art und gleicher Temperatur, so erhalten wir beim Verbrennen derselben stets die gleiche Wärmemenge. Chemisch verschiedene Körper liefern, in entsprechenden Mengen verbrannt, verschiedene Wärmemengen, Stearin eine andere wie Kautschuk, Terpentinöl wieder eine von diesen verschiedene usw. Auch chemisch isomere und polymere Körper haben nicht gleiche Verbrennungswärme, ja Diamant, Graphit und amorpher Kohlen-

[1]) Lieb. Ann. **373**, 127 (1910).

stoff geben verschiedene Wärmemengen beim Verbrennen. Aber ein- und dasselbe chemische Individuum hat stets die gleiche Verbrennungswärme, wenn es in gleicher Menge unter gleichen Bedingungen verbrannt wird. Darum hat man schon früh einen Zusammenhang zwischen Verbrennungswärme und chemischer Zusammensetzung angenommen und die diesbezüglichen kalorimetrischen Methoden zu großer Vollkommenheit ausgebildet [1]).

Experimentell findet man immer die Verbrennungswärmen für konstanten Druck. Für rechnerische Vergleiche müssen diese Zahlen indessen auf die Verbrennungswärme für konstantes Volumen umgerechnet werden, weil die beim Verbrennungsprozeß auftretenden Änderungen des Volumens und Aggregatzustandes gewisse Wärmemengen einschließen, die nicht zum eigentlichen Verbrennungsprozeß gehören.

Streng vergleichbar sind nur die Verbrennungswärmen von Gasen, allenfalls noch die von Flüssigkeiten, deren Siedepunkte nahe aneinanderliegen, denn dann unterscheiden sich die molekularen Verdampfungswärmen nur wenig (Troutonsche Regel) und man kann sie zu den Verbrennungswärmen für den gasförmigen Zustand addieren. Beim Vergleich der Verbrennungswärmen fester Körper muß man aber vorsichtig sein, denn über die Schmelzwärmen bestehen keinerlei allgemeine Gesetzmäßigkeiten. Außerdem schwanken die Werte für einzelne Modifikationen von Elementen und Verbindungen erheblich.

Wie können wir nun aus der Verbrennungswärme Schlüsse auf die Konstitution der Moleküle ziehen? Nehmen wir ein Beispiel: 1 Mol. Methan (16 g) liefert bei der Verbrennung stets 211,9 kg-cal. [2]). Diese Zahl entspricht seiner Verbrennungswärme.

[1]) Berthelot, „Thermochimie", Bd. 4; Stohmann, Journ. f. prakt. Chem. **39**, 503 (1889); Lonquinine, „Hauptmethoden der Bestimmung der Verbrennungswärme", Berlin 1897. — Zu einer bisher unerreichten Genauigkeit haben Emil Fischer und Franz Wrede die Methodik ausgebildet. Siehe Sitzungsber. der Berl. Akad. der Wissensch. **20**, 687 (1904); **24**, 129 (1908); Zeitschr. f. phys. Chem. **69**, 218 (1909); siehe ferner K. Auwers und W. A. Roth, Lieb. Ann. **373**, 239 (1910); W. A. Roth, ebend., S. 249 (1910). — [2]) Die Wärmetönungen werden in g-cal oder kg-cal angegeben. — 1 g-cal ist diejenige Wärmemenge, die einem Gramm Wasser von 15° hinzugefügt werden muß, um seine Temperatur um 1° C. zu erhöhen (s. Nernst, Theoretische Chemie, 6. Aufl., S. 12). 1000 g-cal sind gleich 1 kg-cal. — Bis 1880 benutzte man die „Nullpunktcalorie", d. h. die Wärmemenge, die nötig ist, um 1 g Wasser von 0° auf 1° zu erhitzen. Die Nullpunktcalorie ist 1,008 mal so groß wie die obige g-cal.

Nun kennt man aber die Verbrennungswärme von Kohlenstoff und Wasserstoff. Sie beträgt für Kohlenstoff (als Diamant) 94,3 kg-cal, für Wasserstoff 67,5 kg-cal, entsprechend den Gleichungen:

$$C + O_2 = CO_2 + 94{,}3\,\text{kg-cal}$$
$$H_2 + O = H_2O + 67{,}5\,\text{kg-cal}.$$

Bei der Verbrennung des Methans entstehen 1 Mol. CO_2 und 2 Mol. H_2O, folglich berechnet sich unter obigen Voraussetzungen als Verbrennungswärme $94{,}3 + 2 \times 67{,}5$ oder 229,8 kg-cal. Gefunden wurde für Methan stets 211,9 kg-cal, also ein kleinerer Wert. Es fehlen somit 17,9 kg-cal. Nach dem ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie kann nun Wärme (und überhaupt Energie) nicht verschwinden, ohne daß etwas Äquivalentes dafür entsteht. Was ist aus dem Energiewert, der den 17,9 kg-cal entspricht, geworden? Folgende Überlegung klärt uns darüber auf. Die Verbrennung von CH_4 zu $CO_2 + 2\,H_2O$ besteht offenbar nicht allein aus der Oxydation von C und H_4 zu $CO_2 + 2\,H_2O$. Ehe diese Oxydation stattfinden kann, müssen die Bindungen zwischen dem Kohlenstoff- und den Wasserstoffatomen gelöst sein. Zur Lösung dieser Bindungen ist Arbeit (Energie) nötig, und die den 17,9 kg-cal äquivalente Arbeitsmenge war offenbar erforderlich, um die Trennung der Bindungen zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff zu bewirken. Die gleiche Arbeit (Energie) ist natürlich nötig, um 1 Atom Kohlenstoff mit 4 Atomen Wasserstoff zu Methan zu vereinigen, um diese Verbindung aus den Elementen zu bilden. Die Differenz aus der Verbrennungswärme einer Verbindung und der Verbrennungswärme der Elemente, die sie zusammensetzen, gibt somit die Bildungswärme der Verbindung an. Häufig gibt man in der organischen Chemie statt der Verbrennungswärmen für konstantes Volum, die Bildungswärme für konstantes Volum an, die sich leicht aus jener berechnen läßt. Für Methan berechnet sich so die Bildungswärme für konstantes Volum zu + 17,9 kg-cal pro Molekül.

Beim Methan war der gefundene Wert der Verbrennungswärme kleiner als der aus den Elementen berechnete. Es gibt aber auch Fälle, wo er größer ist. Hierher gehören u. a. die ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Für Acetylen z. B. berechnen sich aus den Elementen 256,1 kg-cal, während die experimentelle Bestimmung 310,0 kg-cal ergab. Hier zeigt die Verbrennungswärme also kein Manko, sondern den beträchtlichen Überschuß

von 53,9 kg-cal. Diesem Überschuß entspricht eine gewisse Arbeit, und wir müssen im Sinne obiger Auffassung schließen, daß zur Lösung mehrfacher Bindungen nicht Arbeit erforderlich ist (Wärme verschwindet), sondern im Gegenteil Energie (als Wärme) frei wird. Erfahrungsgemäß lassen sich mehrfache Bindungen ja auch viel leichter lösen als einfache. Um sich ein Bild davon zu machen, warum in mehrfachen Atombindungen Energie aufgespeichert ist, hat man angenommen, daß sich die Valenzen der Elemente zur Bildung mehrfacher Bindungen in einen Zustand der Spannung (also aufgespeicherter Energie) begeben [1]) und darin verharren müssen, solange die mehrfache Bindung andauert. Wird nun durch irgend eine Ursache, z. B. beim Beginn des Verbrennungsprozesses, die Spannung gelöst, so wird die aufgespeicherte Energie frei. Sie tritt als Wärme zu Tage und addiert sich zur Verbrennungswärme der Elemente.

Die Differenz zwischen gefundener und beobachteter Verbrennungswärme, d. i. die Bildungswärme, ist somit beim Acetylen negativ, und wird durch die Gleichung ausgedrückt:

$$2\,C + 2\,H = C_2H_2 - 53{,}9.$$

Zur Bildung des Acetylens muß also Energie von außen zugeführt werden, und dasselbe gilt für alle Körper mit negativer Bildungswärme (endothermische Verbindungen). In ihnen ist somit eine höhere Energiemenge aufgespeichert (sie besitzen eine höhere innere Energie) als in den exothermischen Verbindungen, deren Bildungswärme positiv ist. Schon aus diesen Beispielen sieht man, daß die Verbrennungswärme organischer Körper keine rein additive Eigenschaft ist, und daß auch hier konstitutive Einflüsse wirksam sind. J. Thomsen, Welter, Horstmann u. a. haben denn auch versucht, diese konstitutiven Einflüsse auf Grund der gefundenen Verbrennungswärmen zahlenmäßig darzustellen. Thomsen nahm an, daß die Valenzen des Kohlenstoffs wenigstens dem Wasserstoff gegenüber völlig gleichwertig sind, und daß in Kohlenwasserstoffen die Wasserstoffatome mit gleicher Stärke vom Kohlenstoff gebunden werden. Unter solchen Voraussetzungen leitet J. Thomsen nach Betrachtungen, auf die verwiesen werden

[1]) Vgl. Nernst, Theoret. Chemie, 6. Aufl., S. 328; ferner Stohmann u. Schmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. **21**, 314; Journ. f. prakt. Chem. **53**, 345 (1896).

muß, folgenden Satz ab: „Eine doppelte Bindung bewirkt eine um 15465 cal[1]) geringere Wärmeentwickelung bei der Bildung einer Verbindung, als diejenige zweier einfachen Bindungen". Oder: „Die Verknüpfung von zwei Kohlenstoffatomen durch zwei Bindungen bewirkt eine um 15465 cal geringere Wärmeentwickelung als diejenige von drei Kohlenstoffatomen durch zwei Bindungen". Analog berechnete er, daß die Verknüpfung von zwei Kohlenstoffatomen durch dreifache Bindung einer um 43922 cal geringeren Wärmeentwickelung entspricht als die von vier Kohlenstoffatomen durch drei Bindungen. Doch lassen sich diese Zahlen nicht allgemein verwenden, ja sie haben auch auf ihrem beschränkten Gebiete keine allgemeinere Gültigkeit.

Trotz verschiedener Versuche[2]) kann man Verbrennungs- oder Bildungswärme einer organischen Verbindung nicht in analoger Weise aus additiven und konstitutiven Summanden vorausberechnen, wie dies für das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen möglich ist. Trotzdem hat man schon immer thermochemische Daten zu Konstitutionsbestimmungen erfolgreich verwenden können. Ja neuerdings haben E. Fischer und Wrede, sowie Auwers und Roth begonnen, diese Beziehungen einem systematischen Studium zu unterwerfen und bereits wichtige Resultate erhalten.

Zuerst glaubte man, daß die Verbrennungswärme in homologen Reihen, mit der Zunahme eines Moleküls um CH_2, um einen konstanten Betrag wachse. Doch zeigte die Verfeinerung der Methoden, daß dieser Betrag meist nur annähernd konstant ist, und daß sich in manchen Fällen sogar recht erhebliche Abweichungen vom Mittel geltend machen.

Bei isomeren Verbindungen sind die Unterschiede im allgemeinen nicht groß. Es hängt ganz von der Art der Isomerie ab, ob die Differenzen in den Verbrennungswärmen etwas bedeutender sind. Gerade hier ist es nötig, darauf zu sehen, daß die Verbrennungswärmen der zu vergleichenden Substanzen auf 1 bis 2 Promille genau bestimmt sind. Vor allem hüte man sich, die Messungen verschiedener Beobachter ohne genaue Orientierung in deren Methodik zu vergleichen. Nach den Verfeinerungen, die Stohmann, E. Fischer und Wrede, Auwers und Roth der

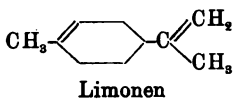
[1]) Nullpunkt-g-cal, die Thomsen immer gebraucht. — [2]) Vgl. auch P. Lemoult, Compt. rend.; siehe dazu Thomsen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **40**, 185 (1904) und Auwers, Ann. **385**, 103 ff. (1911).

Bestimmung der Verbrennungswärme zuteil werden ließen, kann man jetzt folgendes für die Isomerie als festgestellt annehmen. Primäre Alkohole (s. oben) haben eine größere Verbrennungswärme als sekundäre und tertiäre, substituierte Malonsäuren eine höhere als die isomeren Bernsteinsäuren. Von Isomeren mit labilen Modifikationen, wie Malein- und Fumarsäure, hat das labilere, das mit den größeren Affinitätskonstanten, die höhere Verbrennungswärme.

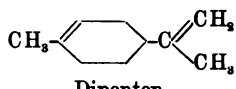
Von den zwei Kohlenwasserstoffen der Formel C_6H_{12}, Cyklohexan $\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{array}$ und Hexen $CH_3(CH_2)_3-CH=CH_2$ hat das Hexen die größere Verbrennungswärme.

Von den Gesetzmäßigkeiten in den Verbrennungs- bzw. Bildungswärmen, welche den Übergang aus dem Benzolkern in den hydrierten Benzolkern regeln, ist schon früher[1]) die Rede gewesen. Es hat sich daraus die große Wichtigkeit der Calorimetrie für das Studium des ungesättigten Zustandes ergeben. Als Thiele nun seine Hypothese von den Partialvalenzen aufstellte, konnte er nur vermuten, daß das konjugierte System $\overset{\vdots}{C}H=\underset{H}{C}-\underset{H}{C}=\overset{\vdots}{C}H-CH_2$ eine geringere Verbrennungswärme habe als das weniger gesättigte: $\overset{\vdots}{C}H=\overset{\vdots}{C}H-CH_2-\overset{\vdots}{C}H=\overset{\vdots}{C}H$. Neuere Untersuchungen von Auwers und Roth haben diese Lücke ausgefüllt und die Vermutung Thieles bestätigt. Gemeinsam mit Eisenlohr haben sie dann auch das spektrometrische Verhalten der calorimetrisch untersuchten Körper geprüft und sind dabei zu bemerkenswerten Parallelismen im optischen und thermischen Verhalten der Körper gekommen.

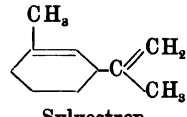
Zunächst bestimmten Auwers und Roth in der Terpenreihe die Verbrennungswärme von Verbindungen, die zwei nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül enthalten. Es waren das:



Limonen



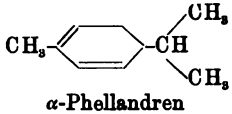
Dipenten



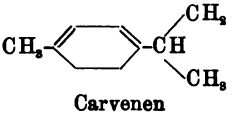
Sylvestren

[1]) S. 28—29.

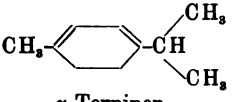
Dann wurden folgende Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen gewählt:



α-Phellandren



Carvenen



α-Terpinen

Es ergab sich, daß die Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen erheblich niedrigere Verbrennungswärmen hatten als ihre Isomeren mit nicht konjugierten Doppelbindungen. Ja, die Differenzen waren in obigen Fällen so bedeutend, daß selbst durch die Fehler, die kleine Verunreinigungen hervorrufen, der Unterschied nicht verwischt würde. Hier kann man also der Verbrennungswärme in zweifelhaften Fällen eine ausschlaggebende Rolle bei der Konstitutionsbestimmung ceteris paribus zuerteilen.

Die gleiche Erscheinung, freilich mit geringeren Differenzen, zeigte sich in der Styrolreihe [1]), so daß nach dem jetzigen Grund der Untersuchungen folgendes gilt: Verbindungen mit konjugierten Kohlenstoffdoppelbindungen haben eine geringere Verbrennungswärme als ihre konstitutionsähnlichen Isomeren mit nicht konjugierten doppelten Bindungen. Das beweist, daß sie Systeme geringerer chemischer Energie darstellen. Sie sind eben gesättigter und besitzen eine entsprechend größere Stabilität.

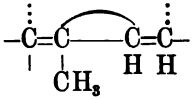
Nun haben wir gesehen, daß Körper mit konjugierten Doppelbindungen im optischen Verhalten Exaltationen zeigen, und daß man sie daran direkt erkennen kann. Merkwürdigerweise entspricht den höheren optischen Konstanten bei konjugierten Kohlenstoffdoppelbindungen eine geringere Verbrennungswärme. Wenn man in zweifelhaften Fällen beides findet, wird man nach den jetzigen Erfahrungen für die Annahme einer konjugierten Bindung plaidieren können. In bezug auf die Größe der Differenzen zeigen Refraktionswerte und Verbrennungswärme etwa die gleiche Größenordnung, die Dispersionswerte sind beiden aber in dieser Hinsicht überlegen.

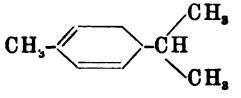
Versuche beim Limonen zeigten nun, daß Verunreinigungen, die auf optischem Wege nicht mehr nachweisbar sind, sich in den Werten der Verbrennungswärmen noch bemerkbar machen. In solchen Fällen ist die thermische Methode der viel einfacher

[1]) Lieb. Ann. **373**, 287 (1910).

auszuführenden optischen überlegen. Wenn möglich, sollte man deshalb immer die Konstanten beider Gebiete bestimmen lassen.

Wie im vorigen Kapitel mitgeteilt, setzten Substitutionen an den inneren Kohlenstoffatomen im konjugierten Systeme

(z. B.  usw.), sogenannte „Störungen", die optischen Exaltationen erheblich herab und heben sie unter Umständen völlig auf. Beim α-Phellandren:



ist eine solche optische „Störung" vorhanden, und hier zeigt auch die Verbrennungswärme keine so große Anomalie, wie bei nicht gestörten konjugierten Bindungen.

Sind bisher auch nur relativ wenige Reihen von Verbindungen exakt untersucht, so zeigen sich doch schon wertvolle Gesetzmäßigkeiten und Beziehungen zwischen thermischem und optischem Verhalten, so daß wir von dem weiteren Ausbau des Gebietes noch wichtiges erwarten können.

Auf die Beziehungen zwischen Konstitution und magnetischem Drehungsvermögen der Polarisationsebene[1]), elektrischer Leitfähigkeit[2]) u. a. kann nur verwiesen werden.

IX.

Pseudosäuren und Pseudobasen.

Ein besonderer Fall von Tautomerie und Desmotropie, der uns auf das Gebiet der Umlagerungen führt, liegt bei den sogenannten Pseudosäuren und Pseudobasen vor. Historisch knüpft die Lehre von diesen Verbindungen an die Konstitution der aliphatischen Nitrokörper an.

Nach der Entdeckung dieser Verbindungen hatte Victor Meyer gefunden, daß sich ihre Bildungsweise und ihr chemisches

---

[1]) Siehe W. H. Perkin, Journ. chem. Soc. 55; Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 450, 561; 27, 447. — [2]) Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig.

Verhalten sehr gut mit den Formeln wahrer Nitrokörper $R.CH_2.NO_2$ usw. in Einklang bringen läßt, vorausgesetzt, daß man annimmt, den Metallsalzen komme die Konstitution:

$$\begin{array}{c} R.CHNO_2 \\ | \\ Me^{I} \end{array}$$

zu. Wir haben früher gesehen, wie die Annahme, daß Alkalimetalle direkt an Kohlenstoff gebunden sein können, der damaligen Theorie eingefügt werden konnte.

Nun kam 1888 A. Michael[1]) bei Studien über die Salzbildung des Acetessig- und Malonesters und ähnlicher Verbindungen zu der Ansicht, daß, wenn ein Metallatom bei der Salzbildung die Wahl zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff oder einem anderen negativen Atom hat, es sich an den Sauerstoff bzw. das andere negative Atom begibt. Dem Natriumnitromethan erteilte er deshalb die Formel:

$$H_2C{=}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{N}ONa$$

Diese Formel fand bald darauf einen eifrigen Verteidiger in J. U. Nef[2]). Ein solches Salz leitete sich von einer Säure der Formel:

$$H_2C{=}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{N}OH$$

ab, die freilich aus der Bildungsweise des Nitromethans nicht ohne weiteres abgeleitet werden konnte.

Als nun 1895, unabhängig voneinander, Holleman[3]), Hantzsch und Schultze[4]), sowie Konowalow[5]) fanden, daß fettaromatische Nitrokörper, wie z. B. Phenylnitromethan, $C_6H_5CH_2NO_2$, in zwei isomeren Formen erhalten werden können, da lag es nahe, hier Desmotropie im Sinne der Formeln:

$$C_6H_5CH_2.NO_2 \quad \text{und} \quad C_6H_5.CH{=}NOOH$$

zu vermuten. Die eine Form des Phenylnitromethans war fest aber labil und wandelte sich allmählich in die flüssige, stabile um. Die feste, labile Form zeigte eine Anzahl von Reaktionen (Färbung

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **37**, 507 (1888). — [2]) Lieb. Ann. **270**, 330 (1892); **280**, 263, 290 (1894); Ber. **29**, 1222 (1896). — [3]) Rec. d. trav. d. chim. d. Pays-Bas **14**, 129 (1895); **15**, 356; **16**, 162; **33**, 2913. — [4]) Ber. **29**, 2193 (1896). — [5]) Ber. **29**, 699, 2251 (1896); vgl. auch Hantzsch, Ber. **33**, 2542 (1900).

mit Eisenchlorid, Reaktion mit Phenylisocyanat usw.), die auf die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe im Molekül schließen ließ; die flüssige, stabile zeigte diese Reaktionen nicht. Beide hatten aber ein merkwürdiges Verhalten gegen Sodalösung. Das labile, feste Phenylnitromethan löste sich leicht in kalter Natriumcarbonatlösung auf, das stabile, flüssige nur langsam und träge. Als dann die Sodalösung des letzteren angesäuert wurde, schied sich nicht mehr die stabile, ölige, sondern die labile, feste Form ab. Bei dem (langsam erfolgenden) Auflösungsprozeß in Soda war somit die stabile, ölige Form des Phenylnitromethans unter Änderung ihrer Konstitution in ein Salz der labilen, festen Form übergegangen. Da diese labile, feste Form zudem die Reaktionen der Hydroxylgruppe zeigte, nahm Hantzsch an, daß ihr eine der beiden Formen:

zukam. Da man noch keine sicheren Methoden kennt, zwischen so feinen Differenzen in der Atomgruppierung zu unterscheiden, so schreibt man für die sauren, sogenannten Isonitrokörper: R.CH=NOOH, wobei man eine der beiden obigen Formeln zugrunde legen kann. Kam dem sauer reagierenden Phenylisonitromethan die Formel $C_6H_5CH{=}NOOH$ zu, so blieb für sein neutral reagierendes Isomeres nur die Konstitution:

$$C_6H_5.CH_2.NO_2$$

übrig.

Nachdem man in diesem Falle der Atomgruppierung

$$Ar.CH_2.NO_2$$

neutrale Reaktion zugeschrieben hatte, war es nur konsequent, das auch bei den rein aliphatischen Nitroverbindungen zu tun, und dann durfte man den Alkalisalzen derselben nicht mehr die Formel: $-\overset{\cdot}{C}H-NO_2$, sondern die desmotrope: $-CH{=}NOONa$ zuerteilen. Hantzsch tat diesen Schritt ohne weiteres, und nun erhob sich die Frage, ob die freien Nitromethane ebenfalls Isonitrokörper sind oder ob sie wirkliche Nitromethane darstellen und bei der Salzbildung tautomer reagieren. Schon früher war A. F. Holleman[1]) beim m-Nitrophenylnitromethan auf den vor-

[1]) Ber. **33**, 2913 (1895).

trefflichen Gedanken gekommen, hier eine physikalische Methode zur Entscheidung heranzuziehen, die schon oft bei Konstitutionsbestimmungen wertvolle Dienste geleistet hatte: die Methode der elektrischen Leitfähigkeit[1]). Als Holleman eine wässerige Lösung des m-Nitrophenylnitromethans mit der äquivalenten Menge Salzsäure zersetzte, behielt diese Lösung anfangs noch diese Farbe und wurde erst im Laufe einiger Minuten farblos. Während dieser Zeit ging die elektrische Leitfähigkeit von einem relativ hohen Wert allmählich bedeutend herab. Schon damals vermutete Holleman, daß m-Nitrophenylnitromethan in zwei isomeren Modifikationen existiert, deren eine, labile, den Salzen entspricht[2]).

Als nun Hantzsch in Gemeinschaft mit seinen Schülern eine Lösung von frisch dargestelltem Isophenylnitromethan auf seine elektrische Leitfähigkeit hin untersuchte, ergab es sich, daß eine solche vorhanden war. Beim Stehen nahm aber diese Leitfähigkeit allmählich ab, um schließlich völlig zu verschwinden. In dem Maße, wie die elektrische Leitfähigkeit abnahm, hatte sich aber auch der Isonitrokörper in das wahre Phenylnitromethan verwandelt, und als die elektrische Leitfähigkeit verschwunden war, fand sich auch kein Isonitromethan mehr vor.

Den Natriumsalzen des Nitromethans und Nitroäthans mußte man, wie oben mitgeteilt, die Formeln $H_2C{=}NOONa$ und $CH_3CH{=}NOONa$ zuschreiben. Säuert man die wässerige Lösung dieser Salze an, so müssen primär die freien Isonitroverbindungen $H_2C{=}NOOH$ und $CH_3CH{=}NOOH$ entstehen, die den elektrischen Strom in wässeriger Lösung leiten. Für den Fall, daß diese Isonitrokörper sich sekundär zu den wahren Nitroverbindungen $CH_3.NO_2$ und $CH_3.CH_2NO_2$ isomerisieren, muß dann die elektrische Leitfähigkeit zurückgehen, da ein Wasserstoffatom in den Isonitroverbindungen als Ion fungieren kann, in den wahren Nitroverbindungen aber nicht.

---

[1]) Ber. **33**, 2913 (1895); ferner W. Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. **31**, 433 (1885); Zeitschr. f. phys. Chem. **3**, 170, 418 (1889) und dessen „Handbuch d. phys. Chem."; ferner Walker, Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 319 (1889); Bader, ebend. **6**, 289 (1890); P. Walden, ebend. **8**, 433 (1891); Bredig, ebend. **13**, 289 (1894); Holleman, Rec. trav. chim. **14**, 129 (1895); siehe auch **16**, 162 (1897); F. Henrich, Ber. **37**, 1406 (1904) usw. — [2]) Rec. trav. chim. **14**, 129 (1895).

Hantzsch ging nun bei einem quantitativen Versuche von einer verdünnten, wässerigen Lösung des Natriumnitroäthans aus und versetzte sie mit der äquivalenten Menge Salzsäure, so daß Umsetzung im Sinne der Gleichung:

$$CH_3.CH{=}NOONa + HCl = NaCl + CH_3.CH{=}NOOH$$

stattfindet. Da solche Umsetzungen momentan vor sich gehen, so mußte die Reaktionsflüssigkeit unmittelbar nach dem Mischen der zwei Lösungen außer Ionen von Natrium und Chlor solche von Wasserstoff und $CH_3{-}CH{=}NOO'-$ enthalten und deshalb besser den elektrischen Strom leiten, als eine Lösung von Kochsalz in gleicher Konzentration. In der Tat war die Leitfähigkeit der Reaktionsflüssigkeit unmittelbar nach dem Mischen erheblich größer, als die Leitfähigkeit einer gleich konzentrierten Kochsalzlösung unter analogen Bedingungen. Allmählich ging das Leitungsvermögen der Reaktionsflüssigkeit aber mehr und mehr zurück, um schließlich auf das der gleich konzentrierten Kochsalzlösung zu sinken und dabei konstant zu bleiben. Dieser Rückgang der Leitfähigkeit war offenbar dadurch bedingt, daß Ionen des Isonitroäthans $CH_3{-}CH{=}NOO'-$ sich allmählich mit Wasserstoffionen zu nicht dissoziierbarem wahrem Nitroäthan vereinigten:

$$CH_3.CH{=}NOO' + H^{\cdot} = CH_3.CH_2.NO_2$$

und dadurch aus der Lösung verschwanden.

Auch der umgekehrte Vorgang konnte durch die elektrische Leitfähigkeit messend verfolgt werden. Während sonst starke Säuren mit Basen sich momentan zu Salzen umsetzen, verhalten sich wahre Nitrokörper anders: sie gehen allmählich in Salze über, da sie sich zuerst in das Isonitroderivat umwandeln müssen, wozu meist Zeit erforderlich ist. Um diesen Vorgang in seinem zeitlichen Verlaufe messend verfolgen zu können, mischte Hantzsch äquimolekulare Lösungen von echtem Nitroäthan und Natriumhydroxyd und maß die Leitfähigkeit. Unmittelbar nach dem Zusammengeben war sie von der Größenordnung, wie eine gleich konzentrierte Natriumhydroxydlösung sie zeigt. In dem Maße aber, wie die Salzbildung vor sich ging und damit die Hydroxylionen der Hydroxydlösung verschwanden:

$$CH_3.CH_2NO_2 + Na^{\cdot} + OH' = CH_3.CH{=}NOO'- + Na^{\cdot} + H_2O$$

sank die Leitfähigkeit auf einen Wert herab, der so groß war, wie der einer gleich konzentrierten Natriumnitroäthanlösung, um darauf konstant zu bleiben.

Damit war bewiesen, daß das Nitroäthan unter gewöhnlichen Verhältnissen ein wahrer Nitrokörper ist und daß es sich bei der Salzbildung in einen Isonitrokörper verwandelt. So wie es aus den Darstellungsmethoden resultiert, ist Nitroäthan nur scheinbar eine Säure, in Wirklichkeit vielmehr ein völlig neutraler Körper. Wenn es Salz bildet, so reagiert es nicht nach der ihm im freien Zustande zukommenden Formel:

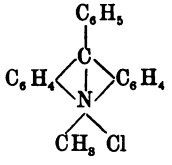
$$CH_3.CH_2.NO_2,$$

sondern es lagert sich zuerst in die isomere Form:

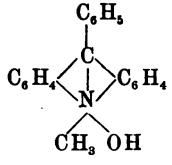
$$CH_3.CH{=}NOOH$$

um. Solche Verbindungen, die also nur scheinbar Säuren sind und die nur unter Änderung ihrer Konstitution Salze bilden können, nennt Hantzsch Pseudosäuren.

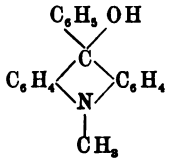
Auch basische, von fünfwertigem Stickstoff sich ableitende Verbindungen, die ja ebenfalls den elektrischen Strom leiten, zeigen ein analoges Verhalten. Ersetzt man im Methyl-Phenylacridiniumchlorid:



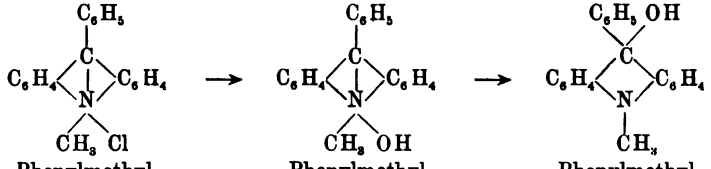
das Cl durch OH, so muß ein echtes Ammoniumhydrat:



entstehen, von dem man basische Eigenschaften erwarten müßte. Nun erwies sich aber der bei diesem Ersatz entstehende Körper als völlig indifferent, in Wasser unlöslich, ohne irgendeine der Eigenschaften, die wir bei Ammoniumbasen beobachten. Viel besser stimmt sein Verhalten auf die Formel eines Phenylmethylacridols:

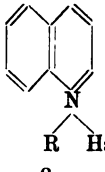


Darum untersuchte Hantzsch den Ersatz von Cl durch OH im Methylphenylacridiniumchlorid gewissermaßen in statu nascendi durch die elektrische Leitfähigkeit. Er fand dabei primär in wässeriger Lösung ein Leitvermögen, das dem Dissoziationsgrade des Kalis entsprach. Allmählich geht dies Leitvermögen aber mehr und mehr zurück und sinkt schließlich auf Null. Hantzsch interpretiert diese Erscheinung wie folgt: Beim Ersatz von Chlor in obigem Chlorid durch OH entsteht zunächst eine wahre Ammoniumbase, die sich indessen rasch umlagert, indem die Hydroxylgruppe vom Stickstoff an den Kohlenstoff wandert:

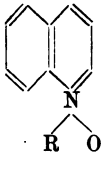


Phenylmethyl-acridiniumchlorid — Phenylmethyl-acridiniumhydrat — Phenylmethyl-acridol.

Auch hier hat die dissoziierte Verbindung eine andere Konstitution wie die nicht dissoziierte, die ein Beispiel einer Pseudoammoniumbase oder kurz einer Pseudobase[1]) ist. Läßt man kaustische Alkalien oder feuchtes Silberoxyd auf Halogenalkylate des Chinolins

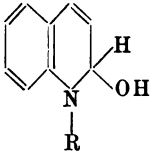


(R = Alkyl) einwirken, so muß man als erstes Produkt eine echte Ammoniumbase:

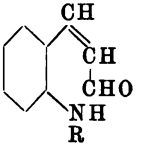


[1]) Ber. 32, 3109 (1899). Vgl. auch H. Decker, Ber., Jahrg. 1893, 1899, 1902.

erwarten. Es entstehen aber Pseudobasen, denen man besonders die Konstitution:



zuerteilte. Untersuchungen von A. Kaufmann[1]) mit P. Strübin und J. M. Plá y Janini haben neuerdings ergeben, daß sich die Reaktionen dieser Pseudobasen viel besser mit der Formel von o-Alkylaminozimtaldehyden



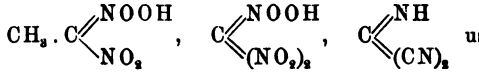
in Einklang bringen lassen.

Pseudosäuren und Pseudobasen bilden den Gegenstand der sogenannten Ionisationsisomerie[2]). Sehen wir zu, welche charakteristischen Eigenschaften Hantzsch für diese Isomerie ableitet.

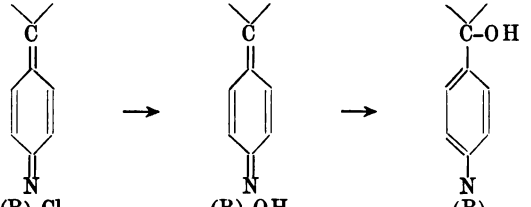
Als Pseudosäuren sieht Hantzsch eine Anzahl von Körpern an, von denen man bisher annahm, daß sie direkt Salze bilden können. Hierher gehören besonders: echte Nitrokörper mit mindestens einem Wasserstoffatom an dem Kohlenstoffatom, das die Nitrogruppe trägt [also Nitroparaffine, wie $CH_3.CH_2.NO_2$, $CH_3.CH(NO_2)_2$, $HC(NO_2)_3$ usw.]; ferner Nitramine, z. B. $R.NH.NO_2$, Nitrosamine, wie $R.NH.NO$, Oximidoketon $-CO-\underset{|}{C}=NOH$ und Chinonoxime, Oxyazokörper, Nitrophenole usw. usw. Früher nahm man an, daß diese Verbindungen nach der Formel, die ihre Kon-

[1]) Ber. **44**, 680, 2670 (1911), s. auch W. Koenig, Journ. f. prakt. Chem. **83**, 409 (1911), der ähnlich konstituierte Pseudobasen in der Pyridinreihe fand. — [2]) Vgl. A. Hantzsch, Ber. **32**, 572, 3066 (1899). Weitere Arbeiten teils von Hantzsch allein, teils in Gemeinschaft mit seinen Schülern Barth, Dollfus, Horn, Kalb, Kissel, Lucas, Osswald, Reichenberger, Veit, Vögelen u. a. Ber. **32**, 600, 607, 628, 641, 3137, 3148 (1899); **33**, 278, 752, 2542 (1900); **34**, 2506, 3142 (1901); **35**, 226, 249, 877, 883, 1001 (1902); **37**, 1076, 2705, 3434 (1904); Zeitschr. f. phys. Chem. **48**, 289 (1904); Ber. **38**, 998, 1004, 2143, 2161 (1905); **39**, 139, 153, 1084, 1565, 2472, 2478, 3072, 3080, 4153 (1906); Ley und Hantzsch, Ber. **39**, 3149 (1906); s. auch die folgenden Jahrgänge der Berichte.

stitution ausdrückt, Salze bilden können, z. B. $CH_3.CK(NO_2)_2$, $NaC(NO_2)_3$ usw. Nach den Untersuchungen Hantzschs und seiner Schüler werden indessen diese Salze nicht gebildet, sondern solche, die sich von einer isomeren Formel ableiten, wie:



Als Pseudobasen erscheinen Hantzsch eine Anzahl von Körpern, die aus Farbstoffsalzen der Diphenyl- und Triphenylmethanreihe durch Zersetzung mit Alkalien hervorgehen. Bei Versuchen über die Leitfähigkeit des Systems [Farbstoffsalz (RNCl) + Natron] beim Kristallviolett bei 0° machte Hantzsch folgende Beobachtungen: als 1 Mol. Farbstoffsalz mit genau 1 Äquivalent Natriumhydroxyd versetzt wurde, blieb die Flüssigkeit im Anfange gefärbt, reagierte stark alkalisch und zeigte eine Leitfähigkeit, die größer war als die einer analog konzentrierten Lösung von Kochsalz. Anfangs entsprach die beobachtete Leitfähigkeit fast vollständig der Summe der Leitfähigkeit der vier zu erwartenden Ionen $RN^{\cdot} + Cl' + Na^{\cdot} + OH'$. Allmählich aber entfärbte sich die Lösung, die alkalische Reaktion nahm ab und die Leitfähigkeit ging zurück, um schließlich auf den Wert einer analogen Kochsalzlösung zu sinken. Hantzsch erklärte diese Erscheinung allgemein so, daß bei der momentan erfolgenden Umsetzung des Salzes mit der äquivalenten Menge Alkali anfangs eine wirkliche Ammoniumbase entsteht, die sich aber allmählich in eine nichtleitende, nichtlösliche und farblose Pseudoammoniumbase umlagert, wobei eine Hydroxylgruppe vom Stickstoff an Kohlenstoff wandert. Allgemein drückt Hantzsch[1]) diesen Prozeß bei den Chinonimidformeln jener Farbstoffe wie folgt aus:

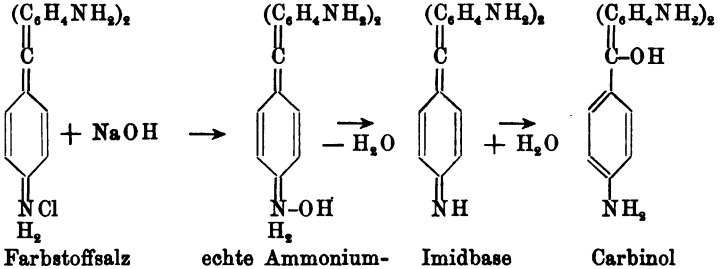


Farbstoffsalz — echte Ammoniumfarbbase (labil) — Pseudoammoniumbase (Carbinol), farblos (stabil)

[1]) Ber. **33**, 282 (1900).

„Der ideale Fall, daß anfangs die Leitfähigkeit des Gemisches den aus den vorhandenen Ionen ($Na^{\cdot} + Cl' + XN^{\cdot} + OH'$) additiv zu berechnenden Maximalwert zeigte, ließ sich allerdings nur bei einer einzigen Farbbase, nämlich der des Kristallvioletts, bei 0° erreichen. Bei allen übrigen Farbbasen ergaben die Messungen selbst bei 0° bereits erheblich niedrigere Anfangswerte, bei einigen sogar nahezu oder fast völlig den Wert des Chlornatriums." Hantzsch nimmt deshalb an, daß sich hier „die Isomerisation der echten Farbbase (vom Ammoniumtypus) zur Pseudobase (vom Carbinoltypus) so rasch vollzieht, daß die echte Base schon in der bis zur ersten Messung verstreichenden Zeit zum Teil oder vollständig in die Pseudobase verwandelt worden ist[1])".

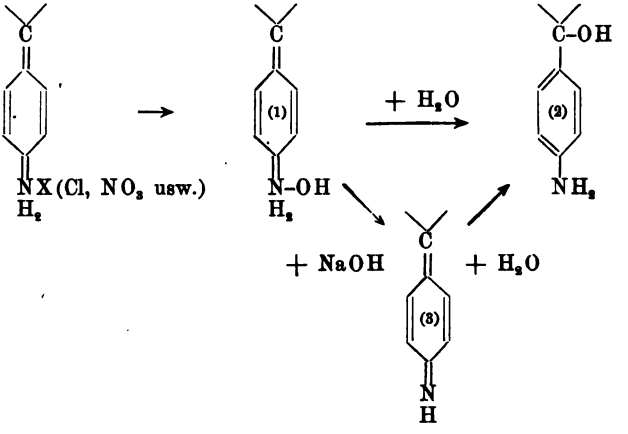
Nun hatte Homolka beim Zersetzen des Pararosanilins (Neufuchsins) mit Kali gefunden, daß sich vor dem endgültig entstehenden Carbinol als Zwischenprodukt eine farbige Base bildet, die sich durch Löslichkeit, starke Basizität usw. von jenem unterscheidet. Hantzsch sieht in ihr eine Imidbase, die sich aus der primär entstehenden wahren Ammoniumbase durch Anhydrisierung bildet:



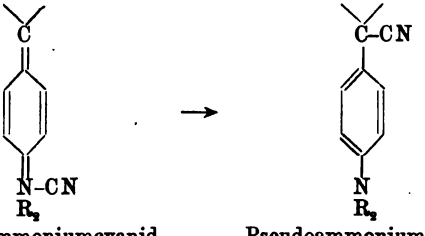
Diese Imidbase kann dann durch Anlagerung von Wasser in das Carbinol übergehen. Bei solchen echten Farbstoffammoniumbasen, die analog wie obige Neufuchsinammoniumbase noch Wasserstoff neben Hydroxyl am Stickstoff enthalten, formuliert Hantzsch den Zersetzungsprozeß der Farbstoffsalze folgendermaßen[2]): „Aus dem Farbstoffsalz entsteht durch ein Molekulargewicht Natron, primär die echte Farbammoniumbase (1); dieselbe isomerisiert sich

[1]) Ber. **33**, 282 (1900). — [2]) Ber. **33**, 760 (1900); **37**, 3434 (1904).

in wässeriger Lösung langsam zur Pseudoammoniumbase (2) und anhydriert sich durch überschüssiges Alkali rasch zur Imidbase (3), die sich wiederum langsam zur Pseudoammoniumbase hydratisiert“:



Analoge Umlagerungen finden nach Hantzsch und Osswald statt, wenn sich am fünfwertigen Stickstoff statt OH andere Gruppen, z. B. CN, befinden; dies wandert in demselben Sinne wie das Hydroxyl:



echtes Ammoniumcyanid
farbig, dissoziiert

Pseudoammoniumcyanid
farblos, undissoziiert

Überall, wo man bei der Bestimmung der Leitfähigkeit in der einen oder anderen Weise analoge Abweichungen vom normalen Verlaufe beobachtet, kann man auf analoge Verhältnisse schließen. Aber auch in Fällen, wo, z. B. bei Nitromethanderivaten, Farbstoffbasen usw., keine Abnormität bei der Leitfähigkeit beobachtet wird und z. B. bei Zusammengeben äquimolekularer Lösungen von Alkalisalz und Salzsäure sofort der Wert einer entsprechenden Kochsalzlösung beobachtet wird, nimmt Hantzsch an, daß die aus dem Isonitrosalz zuerst abgeschiedene Isonitro-

säure sich mit unmeßbar großer Geschwindigkeit in den echten Nitrokörper umgewandelt hat. (Vgl. darüber Ber. **32**, 578 bis 579.) Freilich müssen dann noch andere Kriterien eintreffen, und Hantzsch hat hier noch eine ganze Anzahl diagnostischer Methoden angegeben, die jedoch zum Teil heute nicht mehr als solche gelten können.

Wie schon erwähnt, geht die Umwandlung einer Pseudosäure durch Alkalien in wässeriger Lösung oft erst allmählich vonstatten. Während echte Säuren, auch wenn sie nur spurenweise dissoziiert sind, durch Alkalien erfahrungsgemäß momentan ionisiert werden, löst sich z. B. Nitroäthan erst allmählich in Alkali auf. Den Grund dafür kennen wir jetzt: der Körper muß sich zuerst in Isonitroäthan umwandeln und diese Umwandlung gebraucht Zeit. In allen Fällen, wo sich in ähnlicher Weise ein Einfluß der Zeit bei der Salzbildung konstatieren läßt, muß man in analoger Weise annehmen, daß das betreffende Molekül sich bei (oder vor) der Salzbildung zuerst intramolekular verwandelt. Dies Verhalten bezeichnet Hantzsch mit dem Ausdruck „langsame Neutralisationsphänomene“ und stellt folgenden ersten Satz auf: „Wenn bei einer Wasserstoffverbindung langsame oder zeitliche Neutralisationsphänomene beobachtet werden, so ist dieselbe eine Pseudosäure“ [1]).

Dieser Satz braucht nun keineswegs in seiner Umkehrung Gültigkeit zu haben, denn wenn die Salzbildung bei Pseudosäuren merkbare Zeit erfordert, so kann die Rückbildung der Pseudosäure aus dem Salz der wahren Säure mit so großer Geschwindigkeit verlaufen, daß sie mit unseren Methoden nicht meßbar ist.

Weiter zeigte es sich bei Violursäure und anderen Oximidoketonen, dann aber auch beim Dinitromethan und anderen hierher gehörigen Körpern, daß ihre Leitfähigkeit mit steigender Temperatur abnorm stark zunimmt. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und die Dissoziationsgrade wachsen bei solchen Stoffen stark mit der Temperatur und damit wächst natürlich auch die Dissoziationskonstante sehr bedeutend. Solche Stoffe haben nach Hantzsch sicher oder höchst wahrscheinlich eine andere Konstitution, als die Form ihrer farbigen Ionen und Salze. „Man kann also sagen: Abnorm große und mit wachsender

[1]) Ber. **32**, 578 (1899).

Temperatur wachsende Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit, sowie abnorm stark mit der Temperatur veränderliche Dissoziationsgrade und Dissoziationskonstanten bei tautomeren Stoffen weisen auf das Vorhandensein von Ionisationsisomerie hin[1]).

Wir haben die Grundzüge der Hantzschschen Theorie von den Pseudosäuren und Pseudobasen gegeben, ohne bisher der kritischen Einwendungen zu gedenken, die ihr von Anfang an bis in die neueste Zeit zuteil wurden. Der Grundgedanke hat sich in vielen Fällen zweifellos als richtig erwiesen und ist eine wundervolle Fortbildung unserer Ansichten über Tautomerie und molekulare Umlagerungen. Einwände richteten und richten sich jetzt noch gegen manche der diagnostischen Methoden zur Erkennung der Ionisationsisomerie und damit gegen die Allgemeinheit, in der Hantzsch seine Theorie entwickelt hat. Mehrfach hat dieser Forscher daraufhin Einschränkungen gemacht, die oben bereits möglichst berücksichtigt wurden. Es hätte zu weit geführt, diese verwickelten Streitigkeiten unparteiisch zu referieren, und so begnügen wir uns damit, die wichtigste Literatur über diesen Gegenstand anzuführen[2]).

X.

Farbe und chemische Konstitution.

Das uns wahrnehmbare weiße Licht ist bekanntlich aus verschiedenfarbigen Lichtarten zusammengesetzt. Durch ein Prisma z. B. kann man weißes Licht in die Farben:

Rot, Orange, Gelb, Grün, Blau, Indigo, Violett

und ihre Übergänge trennen. Diese Zerlegung beruht darauf, daß die Lichtarten des weißen Lichtes verschieden stark brechbar

---

[1]) l. c. — [2]) Zawidzki, Ber. **36**, 3334 (1904); **37**, 154 (1905); Hantzsch, ebend., S. 1076; Zawidzki, ebend., S. 2298; Bamberger, ebend., S. 2468; Hantzsch, ebend., S. 1084 u. 2705 (1905); H. Kauffmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 618 (1904); Ber. **37**, 2468 (1904); Ley und Hantzsch, ebend. **39**, 3149 (1906); Baeyer und Villiger, ebend. **37**, 2848 (1904); Hantzsch, ebend., S. 3434 (1904); Euler, ebend. **39**, 1607 (1906); Hantzsch, ebend., S. 2098; Euler, ebend., S. 2256; Hantzsch, ebend., S. 2703 (1906); H. Lundén, Zeitschr. f. phys. Chem. **54**, 532 (1906); Hantzsch, ebend. **56**, 57 (1906).

(d. i. aus der ursprünglichen Richtung ablenkbar) sind, Rot am schwächsten, Violett am stärksten, die anderen ihrer Zwischenlage entsprechend. Diese Lichtarten pflanzen sich in Luft mit nahezu gleicher Geschwindigkeit durch eine Wellenbewegung des Äthers fort. Die verschiedenen Farben haben dabei Wellen von verschiedener Länge. Die Länge der Wellen des Lichtes der Fraunhoferschen Linie *A* im Rot beträgt 0,00076 mm, die der Linie *H* im Violett 0,000393 mm [1]). Lichtarten (Strahlungen) von diesen Wellenlängen (λ) vermögen wir mit unseren Augen noch direkt wahrzunehmen. Es gibt indessen im weißen Licht noch Strahlungen mit größeren und kleineren Wellenlängen, die wir durch besondere Hilfsmittel, gleichsam indirekt, wahrnehmen können. Sie liegen jenseits des Rots und Violetts und sind als ultrarotes und ultraviolettes Licht bekannt. Mehr oder weniger gut erforscht sind die Strahlungsgebiete von folgenden Wellenlängen:

Ultrarote Strahlen	Sichtbare Strahlen	Ultraviolette Strahlen
$\lambda = 0{,}06 - 0{,}00076$ mm	$\lambda = 0{,}00076 - 0{,}0004$ mm	$\lambda = 0{,}0004 - 0{,}0001$ mm

Bedenkt man, daß es auch noch Strahlungen mit Wellenlängen von über 0,06 mm und unter 0,0001 mm gibt, so sieht man, daß die sichtbare Strahlung nur ein ganz kleiner Bruchteil der Gesamtstrahlung ist. Darum ist es Willkür, wenn man bei optischen Untersuchungen nur den dem Auge sichtbaren Teil des Spektrums in Betracht zieht und wir werden bei den Absorptionserscheinungen des Lichtes sehen, daß dies Verfahren zu sehr einseitigen Auffassungen geführt hat.

Wenn man weißes Licht durch farbige Körper oder Lösungen hindurchgehen läßt, so werden aus dem Gemisch von Strahlen aller Wellenlängen Strahlungen gewisser Wellenlängen herausgenommen und absorbiert, und darum erscheinen die Körper oder Lösungen farbig. Zerlegt man Licht, das z. B. durch eine farbige Lösung hindurchgegangen ist, durch ein Prisma, so erhält man ein Spektrum, in dem gewisse Farben fehlen und das wir Absorptionsspektrum nennen. Willkürlich unterscheidet man einseitige und zweiseitige Absorptionsspektren, bei ersteren wird nur die eine Hälfte, z. B. die blaue, bei letzteren werden beide Hälften, etwa blaue und rote, absorbiert. Ferner beobachten wir Banden-

[1]) Oder 760 bzw. 393 $\mu\mu$.

spektren, bei denen infolge der Absorption innerhalb des Spektrums mehr oder weniger dunkle Banden auftreten usw. Solche Absorptionsspektren gibt es nun auch in den unserem Auge nicht sichtbaren Teilen des Spektrums, im Ultrarot und Ultraviolett, wie man auf photographischem u. a. Wege nachgewiesen hat. Benzol z. B., das unseren Augen farblos erscheint, zeigt ein kompliziertes Absorptionsspektrum im Ultraviolett. In rein wissenschaftlichem Sinne ist Benzol also durchaus kein farbloser, sondern ein farbiger Körper und wie Benzol, so verhalten sich viele andere für unsere Augen farblose Körper. Hartley, der die Absorptionsverhältnisse im Ultraviolett studierte, hat das Problem dadurch sehr erweitert und ihm ganz neue Seiten abgewonnen.

Während Benzol nur im Ultravioletten absorbiert, unserem Auge also farblos erscheint, ist Nitrobenzol gelb und hat bereits ein Absorptionsspektrum im sichtbaren Teil des Spektrums. Analog ist es mit Anilin. Man kann das so auffassen, daß durch Einführung gewisser Gruppen die Absorptionsbanden aus dem dem Auge unsichtbaren in den sichtbaren Teil des Spektrums verschoben werden und durch andere Gruppen können die Absorptionsbanden entweder nach der einen oder anderen Seite des Spektrums rücken. Man nennt nun den Übergang von Grüngelb über Gelb Orange, nach Rot, Blau Violett: Farbvertiefung, den umgekehrten Vorgang Farbaufhellung oder Farberhöhung. Gruppen, die die erstere Verschiebung bedingen, heißen farbvertiefende oder bathochrome Gruppen, solche, die die umgekehrte Farbänderung hervorrufen, farbaufhellende oder hypsochrome Gruppen.

Um diese Verschiebung zu studieren, hat man sich quantitativer Methoden bedient, auf die kurz hingewiesen sei.

Wenn Licht bestimmter Intensität in einen Körper dringt, so wird seine Intensität desto mehr geschwächt, je tiefer es in den Körper hineingelangt, ein Bruchteil der ursprünglichen Intensität wird absorbiert. Wenn sich dabei diese Absorption von einem Spektralgebiet zum benachbarten nur langsam ändert, so spricht man von kontinuierlicher Absorption. Werden aber bestimmte Spektralregionen erheblich mehr geschwächt als die Nachbargebiete, so liegt selektive Absorption vor.

Beim Durchgang des Lichtes von bestimmter Wellenlänge (Farbe) schwächt nach Lambert jedes Schichtelement die Inten-

sität des Lichtes um den gleichen Betrag. Daraus folgt das Absorptionsgesetz:

$$J = J_0 e^{-Kd} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

In dieser Gleichung bedeutet J_0 die Intensität des in einen Körper eintretenden Lichtes, J die Intensität des austretenden Lichtes, d die Dicke der durchstrahlten Schicht, e die Basis der natürlichen Logarithmen (2,718 28), K eine Konstante, die nur von der chemischen Natur der absorbierenden Substanz und der Wellenlänge des Lichtes abhängig ist.

Je größer K, desto geringer braucht die Schichtendicke zu sein, damit die Intensität des eindringenden Lichtes um einen bestimmten Bruchteil abnimmt.

Setzt man in der aus (1) durch Umformung erhaltenen Gleichung:

$$ln \frac{J_0}{J} = Kd \quad \text{bzw.} \quad log \frac{J_0}{J} = kd \text{ [1]},$$

$\frac{J}{J_0} = \frac{1}{10}$, so wird $k = \frac{1}{d}$. Danach nannten Bunsen und Roscoe k den Extinktionskoeffizienten und definierten ihn als den reziproken Wert derjenigen Schichtendicke, welche eine Substanz haben muß, um das durch sie gehende Licht auf ein Zehntel der Intensität des eintretenden Lichtes durch Absorption schwächen zu können.

Vermittelst des Extinktionskoeffizienten mißt man u. a. die Stärke der Absorption.

Ähnlich wie mit festen Körpern, ist es mit Lösungen [2]): Je dicker die Schicht einer Lösung bestimmter Konzentration, desto größer die Absorption (der Extinktionskoeffizient) und Beer hat gezeigt, daß hierbei das Lambertsche Gesetz genau so gilt, wie bei festen Körpern, vorausgesetzt, daß das Lösungsmittel nicht auch absorbiert.

Aber ebenso wie von der Dicke der Schicht, hängt die Stärke der Absorption auch von der Konzentration der Lösung ab. Beer [3]) fand, daß die Lichtabsorption (gemessen durch den Extinktionskoeffizienten) desto größer ist, je größer die Konzentration gewählt wird: Extinktionskoeffizient und Konzentration sind ein-

---

[1]) $K = 2{,}3026 \,.\, k$. — [2]) Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Absorption vgl. H. Ley, „Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution", S. 59 ff. — [3]) Pogg. Ann.

ander proportional. Denselben Effekt, den man erreicht, wenn bei gleicher Konzentration der Lösung die Schichtendicke geändert wird, kann man erreichen, wenn man bei gleichbleibender Schichtdicke die Konzentration ändert: Die Schichtdicken müssen umgekehrt proportional den Konzentrationen sein, damit die Lösungen gleich stark absorbieren. Auf diesem sogenannten Beerschen Gesetz beruhen die Methoden der Kolorimetrie und Spektralanalyse.

In vielen Fällen hat sich die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes erweisen lassen, neuerdings hat man in einigen Fällen Abweichungen davon gefunden [1]).

Zur genauen Charakterisierung der Farbe eines Stoffes muß man wissen, welcher Bruchteil des in den Stoff eindringenden Lichtes bestimmter Farbe (Wellenlänge) unter den Versuchsbedingungen absorbiert wird. Ist das für möglichst viele Spektralgebiete festgestellt, so kann man die Abhängigkeit dieses Bruchteiles von der Wellenlänge bestimmen und erhält so ein genaues Bild von der Schwächung des Lichtes beim Durchgang durch den Stoff, d. i. von der Absorption.

Die Messung der Absorption erfolgt meist nach zwei Methoden. 1. Durch Bestimmung des Extinktionskoeffizienten bzw. bei Lösungen der Molekularextinktion [2]) in einem möglichst großen Gebiete des sichtbaren Spektrums. Diese Methode ist die genaueste, aber auf das sichtbare Gebiet des Spektrums beschränkt. 2. Weniger genau dafür aber den Verlauf der gesamten Lichtabsorption bis ins Ultraviolette darstellend, ist eine Methode, die Hartley [3]) ausarbeitete und die jetzt für Lösungen meist in Gebrauch ist. Ihr Prinzip besteht darin, daß man die Grenzen der Absorption für verschiedene Schichtendicken und Konzentrationen feststellt. Zu diesem Zweck werden zunächst die Absorptionsspektren verschieden konzentrierter Lösungen in verschieden dicken Schichten photographiert. Nach diesen Photographien konstruiert man dann die sogenannten „Molekularvibrations-“ oder wie sie meist heißen, die „Schwingungskurven“ in folgender Weise: Als Ordinaten werden die Schichtendicken oder jetzt meist die Logarithmen

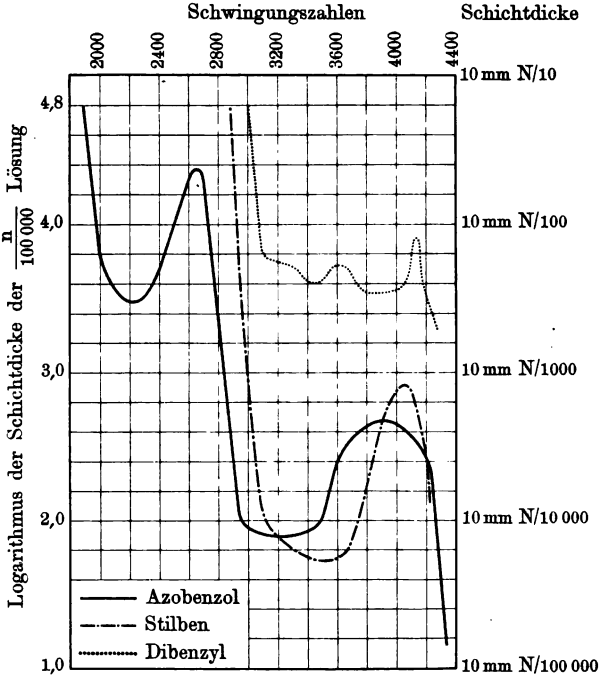
---

[1]) S. Hantzsch, Ber. 45, 554 (1912); Ley, „Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution“, S. 61. — [2]) Molekularextinktion $= \frac{\text{Extinktionskoeffizient}}{\text{Konzentration}}$. —
[3]) Journ. chem. Soc. London 47, 685 (1885).

der Schichtendicken[1]) von Lösungen passender Konzentration $\left(\frac{n}{1000}, \frac{n}{5000}, \frac{n}{10000}\right.$ u. a.$\left.\right)$ in Millimetern aufgetragen. Als Abszissen trägt man die sogenannten Schwingungszahlen der Grenzen der Absorption ein. Diese Schwingungszahlen geben die Zahl der Wellen auf 1 cm im luftleeren Raum, also den reziproken Wert der Wellenlänge an. Um passende Zahlen zu erhalten, multipliziert man die reziproken Werte der Wellenlängen noch mit 10^6 oder 10^7.

Eine solche Schwingungskurve sieht z. B. folgendermaßen aus[2]):

Fig. 3.



Jeder ab- und wieder aufsteigende Teil einer Kurve stellt einen Absorptionsstreifen dar. Durch diese Methode der Messung von Absorptionsspektren kann man die Veränderung der Absorp-

[1]) S. Baly und Desch, Journ. chem. Soc. London 85, 1029 (1904). — [2]) Aus Ber. 43, 1189 (1910).

tion durch Einführung von Gruppen genau verfolgen[1]). So hat kürzlich A. Hantzsch[2]) ein neues Absorptionsspektrum bei Nitroverbindungen gefunden und es so gedeutet, daß die Nitrogruppe in drei Formen auftritt, deren jede eine für sie charakteristische Absorptionskurve besitzt. Außer der echten Nitrogruppe (NO_2) und der aci-Nitrogruppe (O=N–O–) unterscheidet er noch eine „konjugierte" aci-Nitrogruppe.

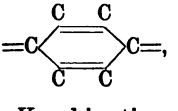
Nach den grundlegenden Entdeckungen von Graebe und Liebermann[3]) über Farbigkeit und chemische Konstitution faßte O. N. Witt[4]) die späteren Erfahrungen auf diesem Gebiete zu einer Theorie zusammen, durch die wir einen farbigen Körper und einen Farbstoff aus seinen wesentlichen Bestandteilen gleichsam sich aufbauen sehen. Wenn gewisse Gruppen, wie $-NO_2$, –N=N– u. a. in bestimmter Weise mit Kohlenwasserstoffresten in Verbindung treten, entstehen farbige Körper. Diese Gruppen sind Träger der Farbe, denn reduziert man sie z. B. zu $-NH_2$, –NH–NH– usw., so entstehen aus farbigen farblose Körper (Leukoverbindungen). Bei der Oxydation derselben zu NO_2, –N=N– erscheint die Farbe wieder. Solche Gruppen, wie $-NO_2$, –N=N– u. a. nennt Witt chromophore Gruppen. Sie erzeugen die Farbigkeit, und Körper, die chromophore Gruppen enthalten, heißen Chromogene. Ein farbiger Körper (Chromogen) ist aber noch kein Farbstoff. Damit aus einem Chromogen ein Farbstoff wird, also direkt oder indirekt Verwandtschaft zur Faser erhält, muß in sein Molekül noch eine sogenannte auxochrome Gruppe, am besten $-NH_2$ oder –OH, eintreten. Diese auxochromen Gruppen sind meist befähigt, Salze zu bilden. Abgesehen davon, daß sie die Verwandtschaft zur Faser hervorrufen, vertiefen sie auch noch die Farbe. Somit ist die Konstitution eines farbigen Körpers durch eine chromophore Gruppe, die eines Farbstoffs durch eine chromophore und auxochrome Gruppe bedingt.

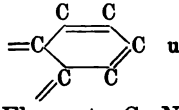
Diese alte Theorie hat in den letzten Jahren wesentliche Erweiterungen erfahren, und wir behandeln zunächst Chromophore und Auxochrome getrennt.

---

[1]) Siehe H. Stobbe, Lieb. Ann. **349**, 364 (1906), **370**, 93 (1909); Ber. **39**, 293, 761 (1906) usw., ferner Martens-Grünbaum, Drudes Ann. **12**, 984; Hantzsch-Glover, Ber. **39**, 4237. — [2]) Ber. **45**, 85 (1912), siehe auch ebend., S. 553. — [3]) Ber. **1**, 106 (1868). — [4]) Ber. **9**, 522 (1876); **21**, 325 (1888).

Die wichtigsten chromophoren Gruppen[1]) sind: =C=O, =C=S, =C=N– (einschließlich Azomethin HC=N–), N_2O (Azoxy-), NO, NO_2, –N=N–, die chinoiden Gruppen:





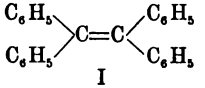
usw.

Es sind somit Kombinationen der Elemente C, N, O, S mit sich selbst oder untereinander bei doppelter Bindung der Atome.

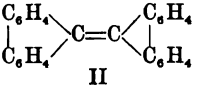
H. Kauffmann[2]) hat darauf hingewiesen, daß manche Chromophore (z. B. Nitroso-) ungemein leicht farbige Verbindungen (Chromogene) liefern können. Schon in Bindung mit dem optisch sehr wenig wirksamen Methyl geben sie Körper, die im Sichtbaren absorbieren. Solche Chromophore nennt Kauffmann selbständige Chromophore. Als unselbständige Chromophore bezeichnet er solche, die erst durch Vereinigung mit anderen chromophoren Gruppen sichtbar farbige Verbindungen zu erzeugen vermögen. Zu den unselbständigen Chromophoren gehören die Carbonyl- und die Äthylengruppe. Sie rufen erst in gegenseitiger Bindung (wie in den Chinoiden) Farbigkeit hervor.

Die Stellung einer chromophoren Gruppe im Molekül ist dabei von wesentlichstem Einfluß für die Entstehung der Farbe. Man unterscheidet nach ihrer Stellung im Molekül zwei Arten von chromophoren Gruppen: 1. Cyklostatische chromophore Gruppen. Sie befinden sich in einem Ringe als dessen Bestandteil. 2. Streptostatische chromophore Gruppen. Diese sind einem Atomkomplex angehängt.

Chromophore Gruppen sind durchweg ungesättigte Gruppen, und wie wesentlich auch hier für die Verstärkung oder Erzeugung der Farbe eine möglichst dichte Gruppierung der Atome ist, das sei nur an einigen Beispielen gezeigt. Von den Kohlenwasserstoffen:



I



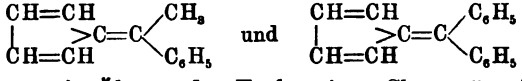
II

[1]) Vgl. H. Kauffmann, „Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chemischen Verbindungen". Aus F. B. Ahrens Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge 9; H. Kauffmann, „Die Valenztheorie", Stuttgart 1911 bei F. Enke, S 432ff.; H. Ley, „Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen", Leipzig 1911, Hirzel, S. 19 ff., sowie R. Möhlau und R. Adam, Zeitschr. f. Farbenindustrie. — [2]) Ber. 40, 2341.

ist I farblos, II [1]) intensiv rot gefärbt. Noch einfacher konstituierte Kohlenwasserstoffe, die farbig sind, fand später J. Thiele [2]) in den Derivaten des Fulvens. Dieser gefärbte Kohlenwasserstoff ist isomer mit dem farblosen Benzol, hat aber die Konstitution:

Er ist also von dichterer Atomgruppierung wie sein berühmtes Isomere.

Während Fulven gelb gefärbt ist, zeigt das *-substituierte Dimethylderivat orange Farbe. Von den beiden folgenden Derivaten:

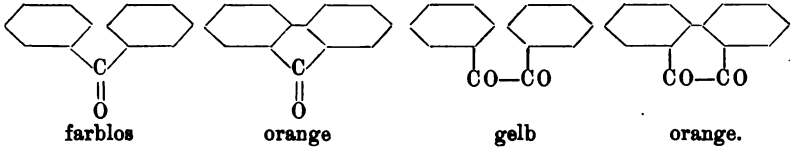


und

ist das erstere ein Öl von der Farbe einer Chromsäurelösung, das letztere ein fester Körper von prächtiger, tiefroter Farbe [3]).

Ähnliches finden wir bei der Carbonylgruppe, deren chromophore Eigenschaften viel stärker ausgeprägt sind als die der doppelten Kohlenstoffbindung. Eine einzige =C=O-Gruppe erzeugt noch keine Farbe. Bei Anwesenheit von zwei solchen Gruppen erscheint die Farbe, wenn die beiden Gruppen benachbart sind. CH_3–CO–CO–CH_3 ist gelb gefärbt, CH_3–CO–CH_2–CO–CH_3, CH_3–CO–CH_2–CH_2–COCH_3 sind farblos. Triketopentan aber: CH_3–CO–CO–CO–CH_3 [4]) ist orangerot, also stärker gefärbt als Diacetyl, wie das ja auch zu erwarten war.

Wie auch hier die dichtere Lagerung eine wesentliche Rolle spielt, das mögen folgende Beispiele zeigen:

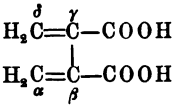


farblos orange gelb orange.

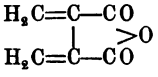
Besonders günstige Objekte für das Studium des Zusammenhanges zwischen Farbe und chemischer Konstitution boten Derivate der Butadiën-β-γ-dicarbonsäure

---

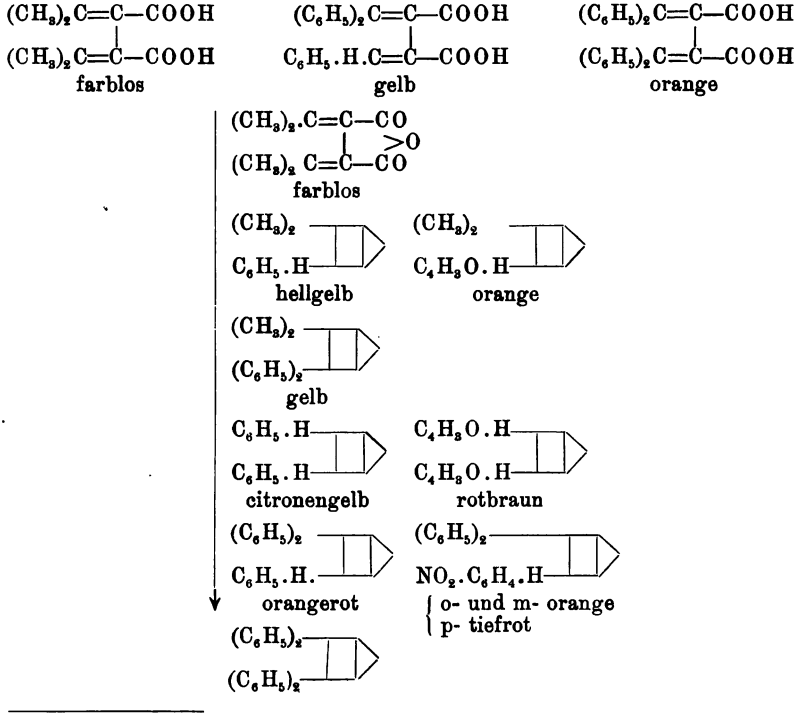
[1]) Graebe, Ber. **26**, 2354 (1893); **25**, 3146 (1892). — [2]) Ber. **33**, 668, 851, 3395 (1900); **36**, 842 (1903); Lieb. Ann. **319**, 226 (1901). — [3]) J. Thiele, Ber. **33**, 666 (1900); H. Kauffmann, l. c.; v. Baeyer, Ber. **37**, 2851 (1904). Weitere Beispiele siehe Stobbe, Lieb. Ann. **349**, 333 u. 361 (1906); ferner Ley, Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, S. 1305. — [4]) F. Sachs, Ber. **34**, 3047 (1901); **35**, 3309 (1902); **36**, 3221 (1903).



und der ihres Anhydrids:

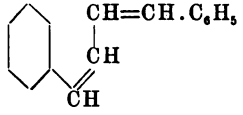


der sogenannten Fulgide. H. Stobbe[1]), der viele und wertvolle Beiträge zum Kapitel Farbe und chemische Konstitution geliefert hat, studierte diesen Gegenstand an zahlreichen Derivaten dieser Verbindungen, von denen wir einige herausgreifen. Die aliphatisch substituierten Butadiëndicarbonsäuren und Fulgide sind farblos. In dem Maße, als Phenyl-Furyl-(C_4H_3O–) u. a. Reste die Wasserstoffatome obiger Verbindungen ersetzen, tritt Farbigkeit zutage, so wie es folgende Formeln zum Ausdruck bringen:

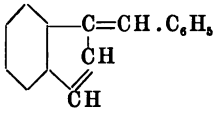


[1]) Lieb. Ann. **349**, 333 (1906); **380**, 1 ff. (1911); dort findet sich auch die ganze Literaturzusammenstellung.

Durch Ringbildung, die oft eine engere Gruppierung der Atome zur Folge hat, kann Farbvertiefung entstehen. Hierfür hat H. Stobbe[1]) folgendes Beispiel gebracht:

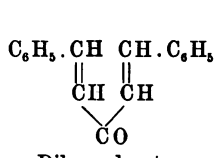


α-δ-Diphenylbutadiën
farblos

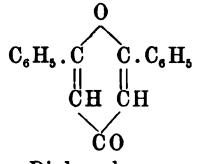


Benzalinden
gelb

Fügt sich aber z. B. Sauerstoff so in eine Verbindung ein, daß ein heterocyklischer Ring entsteht, so tritt Farberhöhung ein:



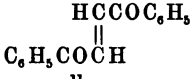
Dibenzalaceton
gelb



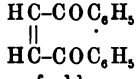
Diphenylpyron
farblos

Auch die Konfiguration von stereochemischen Verbindungen ist oft von Einfluß, und aus mehreren Beispielen sei das herausgegriffen, das von C. Paal und Schulze entdeckt wurde[2]).

Dibenzoyläthylen, $C_6H_5.CO.CH{=}CH.CO.C_6H_5$, existiert in den zwei stereoisomeren Formen:



gelb



farblos

Analog ist es bei den Stereoisomeren des Diäthoxy–Naphtostilbens[3]) und des Benzaldesoxybenzoins[4]).

Wir haben gesehen, daß die chromophoren Gruppen durchweg ungesättigte Gruppen sind, daß meist mehrere chromophore Gruppen im Molekül vorhanden sein müssen, um sichtbare Farbe hervorzurufen und daß eine engere Gruppierung die Farbigkeit vertieft. H. Staudinger hat nun in einer Untersuchung über Farbe und Konstitution bei Carbonylverbindungen[5]) gezeigt, daß in diesen Verbindungen die Farbe desto mehr vertieft wird, je ungesättigter das Carbonyl ist. Ordnet man die Carbonylverbindungen ent-

[1]) Lieb. Ann. **349**, 349 (1906). — [2]) Ber. **33**, 3784 (1900); **35**, 168 (1902). — [3]) Elbs, Journ. f. prakt. Chem. **47**, 72. — [4]) Stobbe und Miedenzu, Ber. **34**, 3897; s. auch M. Busch, Ber. **45**, 76 (1912). — [5]) Lieb. Ann. **384**, 45 (1911).

sprechend der Reaktionsfähigkeit des Carbonyls, und ihrer Farbigkeit, so ergibt sich folgende konkordante Reihenfolge:

Chinone	sehr reaktionsfähig,	farbig
Ungesättigte Ketone	abnehmend	
Aldehyde	bis	
Aromatische Ketone	↓	↓
Säurederivate . . .	wenig reaktionsfähig,	farblos.

Der Augenschein lehrt, daß sich in einem farbigen Körper die chromophoren Gruppen in konjugierten Stellungen befinden, und in der Tat zeigte Staudinger, daß Verbindungen mit konjugierten Systemen im allgemeinen auch reaktionsfähiger, also ungesättigter sind, als solche ohne Konjugation. Noch ungesättigter sind aber Verbindungen mit gekreuzten Systemen von Doppelbindungen, und sie zeigen in der Tat die relativ stärkste Farbvertiefung.

Einen gleichsam graphischen Ausdruck für diese Verstärkung des ungesättigten Charakters der besagten Atomgruppierungen und damit für die Ursache der Farbigkeit findet Hugo Kauffmann[1]) in der sogenannten „Zersplitterung der Valenz". Um uns über diesen Begriff klar zu werden, müssen wir Kauffmanns Ansichten näher kennen lernen.

Aus dem Besprochenen geht hervor, daß durch Kombination von chromophoren Gruppen in chemischen Verbindungen (Chromogenen) die Farbe erzeugt und mannigfach verändert werden kann. Man hat es dabei in der Hand, die Farbe zu erhöhen oder zu vertiefen. Führt man nun in ein Chromogen bestimmter Farbe neue Atomgruppen ein, so wird die Farbe wieder verändert, und zwar dadurch, daß 1. die Absorptionsgrenzen verschoben werden; dadurch wird die Farbe je nach der Natur der neu eingeführten Gruppen vertieft oder erhöht; 2. wird die Extinktion in bestimmten Regionen des Spektrums verändert.

Ganz besondere Farb- und Eigenschaftsveränderungen werden nun in Chromogenen durch einige Gruppen verursacht, die wir Auxochrome nennen, und die wir jetzt näher betrachten wollen.

Ursprünglich glaubte man, daß nur $-OH$, $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$ und andere, kurz salzbildende Gruppen Auxochrome wären. Neuere Untersuchungen haben aber gezeigt, daß das den Kern der verschiedenen Beziehungen nur unvollkommen trifft. Wird

[1]) Die Valenzlehre, Stuttgart 1911, Enke, S. 334 ff.

z. B. $-OH$ in $-OCH_3$ verwandelt, so ist die Fähigkeit der Hydroxylgruppe, Salze zu bilden, aufgehoben und damit müßte auch ihr auxochromer Charakter verschwinden. Das ist aber nicht der Fall, denn Nitrohydrochinonäther, $(CH_3O)_2C_6H_3.NO_2$, ist gelb. So rechnen wir heute auch $-OCH_3$, $-OC_2H_5$ u. a. zu den auxochromen Gruppen, und Hugo Kauffmann[1]) hat folgende Definition gegeben: Ein Auxochrom ist eine Atomgruppe, die, ohne chromophore Eigenschaften zu besitzen, die Farbe eines Chromogens zu verstärken vermag. Auxochrome Gruppen haben dann meist noch die weitere Eigenschaft, ein Chromogen in einen Farbstoff zu verwandeln, d. h. aus einem Körper, der keine Verwandtschaft zur Faser hat, einen solchen zu erzeugen, der die ungebeizte oder gebeizte Faser anfärbt.

Über die Wirkung dieser Auxochrome machte man sich zuerst die einfache Vorstellung, daß sie durch den bloßen Vorgang der Substitution die Farbe eines Chromogens zu verändern vermögen. Bald merkte man aber, daß diese Annahme unzureichend ist, und daß infolge dieser Substitution noch andere Veränderungen im Molekül stattfinden müssen. Folgende Beobachtungen haben dazu geführt.

Die meisten und wichtigsten Chromogene sind Benzolderivate, und nur dann wirkt die Substitution durch ein Auxochrom farbvertiefend, wenn es Wasserstoffatome des Benzolkerns ersetzt[2]). Aber auch hier ist die Stellung von wesentlichstem Einfluß; o-Nitranilin z. B. ist orange, p-Nitranilin gelb. Nur solche nicht chromophore Gruppen haben als Auxochrome zu gelten, welche bei **direkter** Verkettung mit dem Benzolring eines Chromogens die Farbe verstärken[3]).

Wie können nun durch diese direkte Substitution in einem Benzolkern Veränderungen eintreten, die die Farbigkeit zur Folge haben? Es gibt darüber zwei verschiedene Ansichten. Nach der einen, die besonders Hugo Kauffmann ausgebildet hat, finden im Benzolkern Veränderungen in den Valenzverhältnissen statt, die sich durch unsere Formeln nicht oder nur unvollkommen in den Grenzzuständen ausdrücken lassen (Auxochromtheorie). Nach

---

[1]) Die Valenzhypothese, S. 482. — [2]) Ersatz eines Wasserstoffatoms der Seitenkette bewirkt unter Umständen Farbaufhellung. Siehe Kauffmann, „Valenzlehre", S. 483. — [3]) Ebend.

anderen finden Umlagerungen des Benzolkerns usw. unter dem Einfluß der Auxochrome statt (Umlagerungstheorie).

H. Kauffmann kam auf seine Theorie durch das Verhalten von Dämpfen organischer Verbindungen gegenüber Teslaströmen [1]). Während bei starker Verdünnung die Energie der Teslaströme absorbiert und in Licht umgewandelt wird, ist dies im allgemeinen nicht der Fall, wenn die Dämpfe dichter sind. Dann findet in der Regel keine nennenswerte Absorption und damit kein Leuchten statt. Die Dämpfe bleiben dunkel und werden höchstens bei sehr hohen Spannungen von häufig grün gefärbten Funken durchschlagen.

Von dieser Regel gibt es indessen Ausnahmen, indem die Dämpfe gewisser Verbindungen unter höheren Drucken, selbst unter Atmosphärendruck die Energie der Teslaströme in Licht umzuwandeln vermögen. In der Fettreihe leuchten die Dämpfe von nur wenigen Substanzen (besonders von Ketonen), in der Benzolreihe zeigen eine sehr große Anzahl von Stoffen Leuchterscheinungen. Kauffmann wies nach, daß hier der Sitz der Lichtemission im Benzolkern zu suchen ist. Es ergab sich aber noch eine Beziehung zu den Fluoreszenzerscheinungen. Benzolderivate, die im Dampfzustande durch Teslaströme violett leuchten, fluoreszieren auch in alkoholischer Lösung mit der gleichen Farbe. Der Benzolkern kann sich somit auch bei der violetten Fluoreszenz als Luminophor betätigen.

Nun leuchtet Benzol unter Luftdruck bei der Einwirkung von Teslaströmen nicht, wohl aber leuchten Anilin, Dimethyl- und Diäthylanilin. Auch Hydrochinon und seine Äther, Naphtalin, Biphenyl und viele andere Benzolderivate zeigen die Leuchterscheinungen mit Teslaströmen.

In alkoholischer Lösung zeigt Benzol Fluoreszenzbanden, die im Ultraviolett liegen und die man gemessen hat. In Anilin und Dimethylanilin sind die Fluoreszenzbanden bereits nach dem sichtbaren Gebiete hin verschoben und ebenso, nur nicht so stark, wenn Hydroxyle statt der Amidogruppe den Benzolkern substituiert haben.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **26**, 719 (1898); **27**, 519 (1898); **28**, 688 (1899); **50**, 350 usw.; Ber. **33**, 1725 (1900); **34**, 682 (1901); ferner die „Auxochrome“ und die „Valenzlehre“, S. 493 ff.

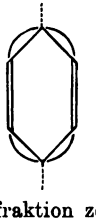
Kurz, in beiden Fällen macht es den Eindruck, als ob Lumineszenz und Fluoreszenz beim Benzol durch Substitution, besonders durch Gruppen wie NH_2, $NHCH_3$, $N(CH_3)_2$, OH, OCH_3 u. a., erheblich verstärkt werden.

Nun leuchten die verschiedenen Benzolderivate mit verschiedener Farbe und Intensität und die Banden zeigen innerhalb gewisser Grenzen Variationen. Um dies zu erklären, nimmt Kauffmann an, daß der Benzolkern durch die substituierenden Gruppen in verschiedene Zustände gebracht wird.

In jedem Benzolderivat hat der Benzolring seinen eigenen Zustand, und je nach diesem Zustande verhält sich der Ring bei den chemischen Reaktionen und durch ihn sind seine konstitutiven physikalischen Eigenschaften bedingt. Vergleicht man alle Benzolderivate miteinander, so kann man sie so in eine Reihe ordnen, daß von einem zum anderen der Zustand des Ringes sich kontinuierlich ändert. Von diesen unendlich vielen Zuständen sind einige besonders ausgezeichnet, nämlich dadurch, daß sie sich durch Konstitutionsformeln ausdrücken lassen.

Ein erster Grenzzustand entspricht der Kekuléschen Formel (wenn man in sie noch die Valenzlinien einzeichnet). Er existiert in den Stoffen, deren Fluoreszenzband sich weit draußen im Ultraviolett befindet und ist dem Benzol und seinen niederen Homologen eigen.

Ein zweiter Grenzzustand ist den Substanzen eigen, deren Dämpfe violette Teslalumineszenz zeigen, denn dieser laufen verschiedene andere Eigenschaften parallel. Einesteils eine physikalische, nämlich die magnetische Molekularrotation, bei der sie alle Anomalien zeigen [1]). Anderenteils eine chemische, auf die Kauffmann aufmerksam machte. Die violett lumineszierenden Benzolderivate lassen sich zu Chinonen oder Chinonderivaten oxydieren, und zwar die am leichtesten, die am stärksten leuchten. Für den zweiten Grenzzustand stellt darum Kauffmann eine chinoide Formel auf:



[1]) Auch bei der Molekularrefraktion zeigen sie meistens Anomalien.

In diesem zweiten Zustande befinden sich auch die Stoffe, deren alkoholische Lösungen violett fluoreszieren.

Ein dritter Grenzzustand ist durch das Fehlen von Lumineszenz- und Fluoreszenzerscheinungen charakterisiert, „und hebt sich von den anderen chemisch dadurch sehr weit ab, daß der Ring seine große Reaktionsfähigkeit eingebüßt hat. Halogene oder Gruppen, die sich in Benzol oder gar in Phenol oder Anilin leicht einführen lassen, treten nur schwierig ein“ [1]). Hierher gehören besonders die Nitrokörper. Die früher geäußerte Vermutung, daß der dritte Grenzzustand der Clausschen Benzolformel entspreche, hat sich nicht bewährt.

Nehmen wir an, daß sich ein Benzolderivat in einem dieser drei oder einem dazwischen liegenden Zustand befindet, so wird jede neu hinzutretende Gruppe diesen Zustand nach der einen oder anderen Seite hin verschieben können. Auxochrome Gruppen haben nun auf die Zustandsveränderungen des Benzolkerns einen ganz besonderen Einfluß.

Die wichtigsten Auxochrome sind NH_2 und OH [2]). Dabei ist NH_2 ein viel stärkeres Auxochrom als OH. In diesen Gruppen sind die Atome N und O für die Auxochromwirkung die wichtigsten, die Wasserstoffatome sind von untergeordneter Bedeutung. Ersetzt man die Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Methyle, so geht die Auxochromwirkung nicht verloren. Sie wird eher noch etwas verstärkt. Ersatz der Wasserstoffatome durch Acyl- oder ungesättigte Reste, wie $-COCH_3$, $-COC_6H_5$, $=CH.C_6H_5$ u. a., schwächt die auxochrome Wirkung sehr stark; Salzbildung, d. h. Überführung des dreiwertigen Stickstoffs in den fünfwertigen, vernichtet die auxochrome Wirkung völlig. — Beim Hydroxyl bewirkt der Ersatz von H durch Alkyl eine geringe, der durch Acyl eine starke Herabminderung des auxochromen Charakters. Salzbildung, d. h. Übergang von $-OH$ in $-ONa$, erhöht indessen die auxochrome Wirkung außerordentlich. Ja, sie wird dabei so stark, daß ONa fast wirkt wie NH_2.

Auf Grund der magnetooptischen Anomalien, von denen wir gleich reden werden, stellte Kauffmann die Auxochrome zu folgender Reihe zusammen:

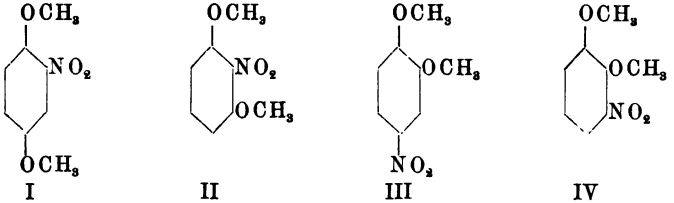
---

[1]) Kauffmann, Die „Valenzlehre“, S. 500. — [2]) Vgl. auch E. Noelting, Chem.-Ztg. **1910**, S. 1016.

$OCOCH_3$	OCH_3	$NHCOCH_3$	NH_2	$N(CH_3)_2$	$N(C_2H_5)_2$
−0,26	+1,457	+1,949	+3,821	+8,587	+8,816

Die Zahlen sind ein Maß für den Wirkungsgrad der Auxochrome und sollen eine Vorstellung von der Größe der Verschiebung geben, welche diese Gruppen im Zustande des Benzolringes hervorrufen. Die acetylierte Hydroxylgruppe ist danach überhaupt kein Auxochrom, Methoxyl— und Acetylamido— sind nur schwache Auxochrome. Zwei Methoxyle in p-Stellung verschieben den Zustand bereits stärker; ihr Wirkungsgrad ist 2,999. Erst die Amino- und Dialkylaminogruppe bewirken bedeutende Verschiebungen des Zustandes des Benzolringes. Gliedern sich an einen Benzolring noch andere, so verschieben sie den Zustand nach derselben Richtung wie Auxochrome. Verbindungen wie Diphenyl und Naphtalin geben zwar noch fast farblose, die höheren wie Chrysen und Pyren aber gelbe Nitrokörper.

Nicht ohne Einfluß auf die Verschiebung des Benzolzustandes ist sodann die Stellung der Auxochrome untereinander. Kauffmann prüfte hier die folgenden Verbindungen:



I ist im festen Zustande stark gelb, II gelblichweiß, III blaßgelb und IV fast farblos. Die Auxochrome (hier OCH_3) unterstützen sich somit in p-Stellung.

Diese Hypothese hat man die Auxochromtheorie genannt[1]). Nach ihr ist der Benzolring „kein starrer toter und unveränderlicher Ballast, sondern ein äußerst empfindliches Gebilde, das sofort schon auf die leiseste Veränderung hin mit einem kleineren oder größeren Wechsel seiner Eigenschaften antwortet“ [1]). Wird ein Auxochrom in ein Chromogen eingeführt, so verschiebt sich der Zustand des Benzolringes je nach dem Wirkungsgrade des Auxochroms so, daß der Ring sich an der Farbgebung kräftiger mitbeteiligen kann.

[1]) Ber. **39**, 1959 (1906).

Aber nicht nur auf die Lichtabsorption, sondern auch auf andere optische Erscheinungen haben die Gruppen, die wir als Auxochrome bezeichnen, besondere Wirkungen. In Benzolderivaten erhöhen sie in anormaler Weise das Brechungsvermögen und außerdem bewirken sie eine abnormale Steigerung des magnetischen Drehungsvermögens des polarisierten Lichtes. Unter dem Einfluß von Teslaströmen leuchten die Dämpfe der durch Auxochrome substituierten Benzolderivate mit violettem Licht. Alles dies deutet darauf hin, daß infolge der Substitution von Wasserstoffatomen des Benzolkerns durch Auxochrome Veränderungen im Valenzaustausch der Atome des Moleküls stattgefunden haben. Nach Kauffmann werden diese Veränderungen, wie bei den Chromophoren auch bei den Auxochromen, durch Valenzzersplitterung verursacht. Die Auxochrome erhöhen nach Kauffmann die Valenzzersplitterung des sie tragenden Ringkohlenstoffatoms. Wodurch erzwingen sie diese Valenzzersplitterung?

Da nur dreiwertiger Stickstoff auxochrom wirkt, nicht fünfwertiger, so muß die Befähigung des dreiwertigen Stickstoffs zu höherer Valenzbetätigung die Auxochromwirkung bedingen. Der dreiwertige Stickstoff kann dadurch in gesteigerten Valenzausgleich mit dem Benzolring treten und so die Valenzzersplitterung herbeiführen. Die nähere Untersuchung Kauffmanns hat ergeben, daß der Stickstoff sich mit einem gesteigerten Valenzbetrag an ein Kohlenstoffatom bindet und dabei einen zweiten ebenso großen Betrag als die Steigerung ausmacht, zu anderweitigen Valenzausgleichen, die wir gleich kennen lernen werden, zur Verfügung stellt.

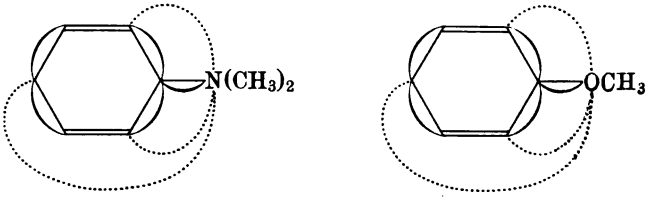
Beim Sauerstoff sind die gleichen Ursachen wirksam wie beim Stickstoff: Er verhält sich deshalb auxochrom, weil er imstande ist, aus dem zweiwertigen in den vierwertigen Zustand überzugehen. Da seine diesbezügliche Fähigkeit geringer ist als die des Stickstoffs, wirkt er schwächer auxochrom als dieser.

Nach Betrachtungen[1]), die wir hier nicht wiedergeben können, kommt Kauffmann zu dem Resultat, daß der erste gesteigerte Valenzbetrag mit dem Stickstoff und Sauerstoff sich an einen Kernkohlenstoff binden, den Benzolkern in einen chinonartigen

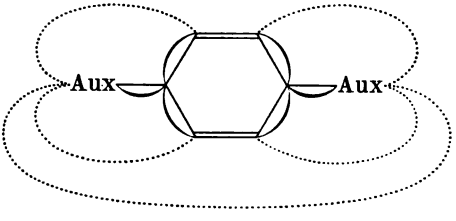
[1]) „Die Valenzlehre", S. 501 f.

Zustand (den sogen. *D*-Zustand) versetzt oder ihn demselben nahe bringt. Andere Valenzbeträge (Valenzlinien) senden die besagten Atome an die o- und p-ständigen, nicht aber an m-ständige Kohlenstoffatome.

Dimethylanilin und Anisol haben danach folgende Formeln:



„Die vom Auxochrom zu den o- und p-Stellungen laufenden Linienbündel erstrecken sich zwischen einander nicht direkt verketteten Atomen, sind also streuend. Ihre Endpunkte sind daher chemischen Angriffen ausgesetzt, d. h. chemische Prozesse werden den Ring in o- und p-Stellung anpacken.“ Je stärker die auxochromen Gruppen sind, desto mehr wird der Benzolring in den chinonartigen (*D*-) Zustand versetzt. Zwei auxochrome Gruppen müßten sich dann am wirkungsvollsten verstärken, wenn sie in p-Stellung zueinander stehen, und das bestätigt sich in der Tat. Die Formel sieht dann nach Kauffmann so aus[1]):

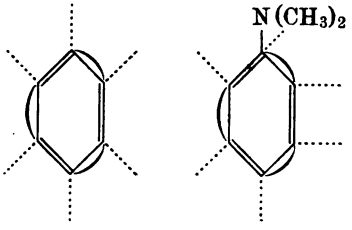


Das Leuchten im Teslalicht zeigt zudem, daß zwei schwache Auxochrome, wenn sie in p-Stellung stehen, viel stärker zusammenwirken als in o- und m-Stellung. Diese Tatsache, daß Auxochrome sich in p-Stellung am meisten gegenseitig begünstigen, bezeichnet Kauffmann als Verteilungssatz der Auxochrome[2]).

Eine etwas andere Erklärung der Wirkung von Auxochromen geben H. Staudinger und N. Kon in ihrer Abhandlung „Über

[1]) Valenzlehre, S. 503. — [2]) Ber. 39, 2724 (1906).

die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls“ [1]). Danach erhöhen auxochrome Gruppen die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls und anderer chromophoren Gruppen, die dadurch größere Partialvalenzen erhalten. Eine Vertiefung der Farbe tritt aber nur ein, wenn die auxochrome Gruppe unter Vermittelung eines Benzolkerns an Carbonyl oder eine andere chromophore Gruppe gebunden ist. Es muß also der Zustand des Benzolkerns durch den Eintritt von Auxochromen in ihn verändert werden. Das geschieht nach Staudinger und Kon dadurch, daß durch die Wirkung der auxochromen Gruppen die normalerweise gesättigten Äthylenbindungen des Benzolkerns ungesättigt werden. Dabei werden die Äthylenbindungen des Benzolkerns bei der Substitution durch die Dimethylamidogruppe besonders ungesättigt, erhalten besonders große Partialvalenzen und beide Forscher geben das durch folgende Formeln wieder:



Nachdem E. und O. Fischer 1878 erkannt hatten [2]), daß Fuchsin und verwandte Farbstoffe Derivate des Triphenylmethans sind, hatte man wesentliche Anhaltspunkte über die Konstitution jener Farbstoffe erhalten, und ein genaueres Studium hatte folgendes ergeben:

Durch den Eintritt von Amido- oder Hydroxylgruppen in das Molekül des Triphenylmethans entstehen noch keine Körper, deren Salze Farbstoffe sind. Diese Verbindungen, z. B. $(H_2NC_6H_4)_3CH$, sind selbst in Form ihrer Salze ungefärbt. Oxydiert man sie aber, so entstehen Carbinole, z. B. $(H_2NC_6H_4)_3COH$ (Pararosanilin), die nun die eigentlichen Farbbasen sind und deren Salze mit einem Äquivalent Säure die Farbstoffe (z. B. Parafuchsin) darstellen.

Nun zeigte es sich bei den Triphenylmethanfarbstoffen ganz allgemein, daß bei der Salzbildung mit einem Molekül Säure diese

[1]) Lieb. Ann. **384**, 45 (1911). — [2]) Ebend. **194**, 286 (1878); siehe auch Ber. **37**, 3355 (1904).

Säure nicht einfach an eine Amidogruppe angelagert wird, sondern daß stets Wasser bei dieser Salzbildung austritt:

$$\underset{\text{Pararosanilin}}{C_{19}H_{19}N_3O} + HCl = H_2O + \underset{\text{Parafuchsin}}{C_{19}H_{18}N_3Cl}.$$

Dies Salz, der Farbstoff Parafuchsin, löst sich in Wasser ohne Hydrolyse auf.

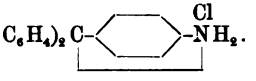
E. und O. Fischer interpretierten diese Salzbildung damals wie folgt[1]): Zuerst addiert sich ein Molekül Säure an eine Amidogruppe des Carbinols:

$$(H_2NC_6H_4)_2C{<}\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\OH\end{matrix} + HCl = (H_2NC_6H_4)_2C{<}\begin{matrix}C_6H_4NH_2.HCl\\OH\end{matrix}$$

Dies Additionsprodukt spaltet aber sofort in der folgenden Weise Wasser ab:

$$(H_2NC_6H_4)_2C{<}\begin{matrix}C_6H_4NH_2.\boxed{H}\,Cl\\\boxed{OH}\end{matrix} = H_2O + (H_2NC_6H_4)_2C\underset{\llcorner\!\!\lrcorner}{C_6H_4}\overset{Cl}{N}H_2$$

oder:



Nun vermag aber Pararosanilin nicht nur dies eine Salz zu bilden, sondern noch drei weitere Moleküle Salzsäure zu addieren. Darum formulierte Rosenstiehl[2]) 1880 die Salzbildung mit einem Molekül Salzsäure folgendermaßen:

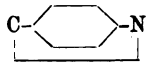
$$\underset{\text{Pararosanilin}}{(H_2NC_6H_4)_3C.OH} + HCl = H_2O + \underset{\text{Parafuchsin}}{(H_2NC_6H_4)_3CCl}$$

Er nahm also an, daß die Salzsäure nicht mit der Amido-, sondern mit der Hydroxylgruppe in Reaktion getreten ist. Erst neu hinzukommende Moleküle Salzsäure sollten dann von den Amidogruppen gebunden werden. Obwohl diese Interpretation in anschaulicher Weise die besondere Salzbildung mit einem Molekül Säure erklärte und auch die Bildung des Parafuchsins aus Tetrachlorkohlenstoff ohne weiteres verstehen läßt, fand sie nicht viel Anklang, zumal das Hydrocyanpararosanilin, das mit dem Parafuchsin Analogie zeigen mußte, diese nicht hervortreten ließ[3]).

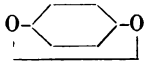
Zweifelsohne war die Formulierung von E. und O. Fischer bereits eine chinoide[4]), denn Verbindungen mit der Atomgruppierung:

---

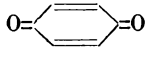
[1]) Ber. **12**, 2348 (1879). — [2]) Bull. [2] **33**, 342 (1880); Compt. rend. **116**, 194; **120**, 192, 264, 331, 740 (1895). — [3]) Vgl. E. Fischer und Jennings, Ber. **26**, 2222 (1893). — [4]) Ber. **26**, 2223.



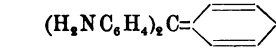
sind offenbar Derivate der Superoxydformel des Chinons:



Das kam indessen erst allgemeiner zum Bewußtsein, als R. Nietzki in der ersten Auflage seines bekannten Lehrbuches (1888) der Chemie der organischen Farbstoffe die Formeln der Triphenylmethanfarbstoffe nach der inzwischen allgemeiner angenommenen Fittigschen Chinonformel:



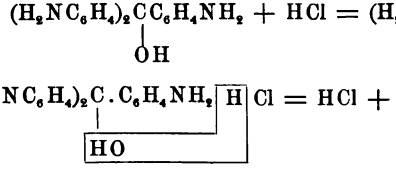
umschuf. Danach erhielt das Parafuchsin die Formel:



[1]).

Es erscheint also als ein Derivat des Chinonimids, und der Stickstoff der Imidogruppe ist es, der das erste Molekül Säure an sich fesselt und dadurch den eigentlichen Farbstoff bildet. Von drei weiteren Molekülen Salzsäure, welche nun noch aufgenommen werden können, treten natürlich zwei an die Amidogruppen, das dritte aber kann mit dem Chinonkern reagieren, denn es ist eine allgemeine Eigenschaft desselben, daß er leicht Salzsäure addiert.

Der Übergang von z. B. Pararosanilin in Parafuchsin wurde dann folgendermaßen dargestellt:



Farbbasen und Farbstoffe besitzen danach eine ganz verschiedene Konstitution. Erstere sind einfache Hydroxyl- und Amidoderivate, letztere enthalten einen Chinonkern.

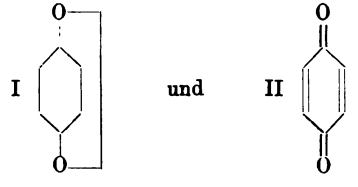
---

[1]) R. Nietzki betont übrigens ausdrücklich, daß ein prinzipieller Unterschied zwischen der E. und O. Fischerschen und seiner Formulierung nicht besteht: „Wir halten diese (Chinon-)Formel (nach Fittig) nicht für verschieden von der ursprünglichen Fischerschen, benutzen dieselbe jedoch, hauptsächlich wegen der damit verbundenen Raumersparnis.“ Chemie der organischen Farbstoffe 1901, S. 120. Vgl. auch E. Fischer und W. L. Jennings, Ber. 26, 2221 (1893).

Diese Interpretation erhielt eine ganz neue Beleuchtung durch eine grundlegende Entdeckung, die R. Willstätter machte. Durch Oxydation von Brenzkatechin mit Silberoxyd unter sorgfältigstem Ausschluß von Wasser erhielt er in Gemeinschaft mit F. Müller[1]) zunächst ein farbloses Oxydationsprodukt, das Chinonreaktionen zeigte. Dies ist sehr unbeständig und verwandelt sich schnell in einen isomeren roten Körper, der ebenfalls Chinonreaktionen gibt. In Lösung von Äther bildet sich ein Gleichgewicht zwischen beiden und alles deutet darauf hin, daß diese zwei Oxydationsprodukte des Brenzkatechins Desmotrope im Sinne der Formeln:

farblos rot

sind. Analog müßte man erwarten, daß auch zwei Verbindungen:



möglich sind, von denen I farblos, II farbig ist. Freilich hat man diese Desmotropie bisher noch nicht realisieren können.

Mit der E. O. Fischer-Nietzkischen Interpretation war eine Formulierung gefunden, welche die vorhandenen Tatsachen befriedigend erklärte, und die Frage trat allmählich in den Hintergrund.

Erst als M. Gomberg 1900 das ungemein reaktionsfähige sogenannte Triphenylmethyl entdeckt hatte, wandte sich die Aufmerksamkeit den Triphenylmethanderivaten von neuem zu und die neueren Erfahrungen auf dem Gebiete der organischen und auch der physikalischen Chemie vermittelten alsbald die Erkenntnis einer neuen Eigenschaft des Kohlenstoffs.

Löst man Triphenylchlormethan (die Br- und J-Verbindungen verhalten sich analog) in Benzol und behandelt es unter gewissen Vorsichtsmaßregeln mit Zinkstaub, so erhält man einen Körper, dessen empirische Formel ein Chloratom weniger zeigt als sein Ausgangsmaterial: Er wurde deshalb Triphenylmethyl genannt.

---

[1]) Ber. **41**, 2580 (1908); **44**, 2171 (1911).

Dieser Körper bildet kleine, farblose Kristalle, die sich in Lösungsmitteln mit gelber Farbe auflösen und sich beim Stehen allmählich gelb färben. Die Verbindung zeigt ein eminent ungesättigtes Verhalten, und von ihren zahlreichen Reaktionen seien nur die wichtigsten aufgeführt.

1. Schon durch den Sauerstoff der Luft wird die Verbindung leicht zu einem Peroxyd oxydiert:

$$2\,(C_6H_5)_3C + O_2 = \begin{matrix}(C_6H_5)_3C\text{–}O\\ |\\ (C_6H_5)_3C\text{–}O\end{matrix}$$

Dies Peroxyd ist schön kristallisiert, schwer löslich und zeigt gesättigtes Verhalten. Mit konzentrierter Schwefelsäure geht es in Triphenylcarbinol über.

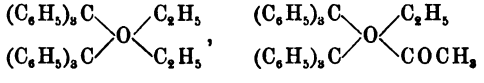
2. Halogene, besonders glatt Jod, addieren sich leicht an Triphenylmethyl:

$$2\,(C_6H_5)_3C + J_2 = 2\,(C_6H_5)_3CJ.$$

Bei genügendem Überschuß von Halogen entstehen bei dieser Reaktion Perhaloide:

$$(C_6H_5)_3CJ + J_5 = (C_6H_5)_3CJ.J_5,$$

die ihrerseits wieder sehr reaktionsfähig sind. Ebenso bilden sich Additionsprodukte mit Halogenmetallen, wie $AlCl_3$, $SnCl_4$, $SbCl_5$, organischen Halogenverbindungen usw. Auch Benzol, Äther und Ester addieren sich leicht an Triphenylmethyl zu Verbindungen der Formeln:



usw.

Kurz, die Verbindung zeigte ein so ungesättigtes Verhalten, daß man glauben mußte, in ihr liege ein wirkliches Radikal, eben das Triphenylmethyl: $(C_6H_5)_3C\cdot$, ein Fall von dreiwertig fungierendem Kohlenstoff, vor. Dagegen sprach freilich anfangs die Molekulargröße, die in Lösungen stets doppelt so groß gefunden wurde, als obiger Formel entsprach. Man dachte deshalb, daß jener reaktionsfähige Kohlenwasserstoff Hexaphenyläthan ist. Ullmann und Borsum suchten daraufhin den letzteren Körper durch Reduktion von Triphenylcarbinol usw. nach folgender Gleichung herzustellen:

$$2\,(C_6H_5)_3COH + H_2 = 2\,H_2O + (C_6H_5)_3C.C(C_6H_5)_3.$$

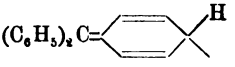
Der so dargestellte Kohlenwasserstoff war verschieden vom Reduktionsprodukt des Triphenylchlormethans, aber Tschitschi-

babin zeigte, daß die Verbindung von F. Ullmann und Borsum Benzhydrol-Tetraphenylmethan:

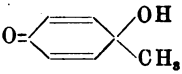
$$(C_6H_5)_3CC_6H_4CH(C_6H_5)_2$$

ist.

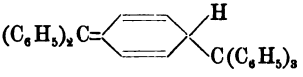
Nun hatte Heintschel für Triphenylmethyl die Formel:



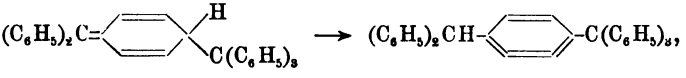
aufgestellt, wonach der Körper ein Derivat des Chinols:



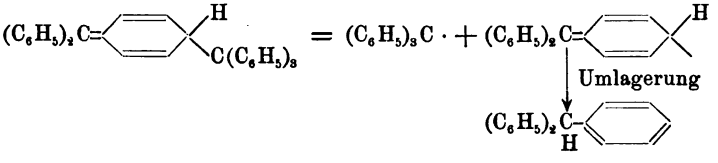
ist. In dieser Verbindung sind sowohl die Methyl- wie die Hydroxylgruppe labil und vermögen leicht an andere Stellen des Benzolkernes zu wandern. Diese Formel und diese Eigenschaften benutzte nun P. Jacobson[1]), um das Verhalten des Triphenylmethyls auf Grund einer bimolekularen Formel zu erklären. Nach Jacobson hat das Reduktionsprodukt des Triphenylchlormethans, eben das Triphenylmethyl, die Formel:



In Analogie mit den Chinolen könnte nun entweder H oder $C(C_6H_5)_3$ wandern oder auch beides. Im ersteren Falle entsteht der Kohlenwasserstoff F. Ullmanns:



im zweiten Falle entsteht wirkliches Triphenylmethyl:



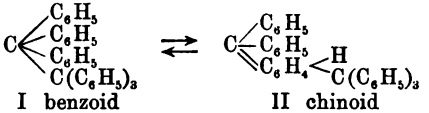
Diese Interpretation hat vielfach Anerkennung gefunden.

Schon früh war es aufgefallen, daß festes Triphenylmethyl farblos, alle seine Lösungen aber intensiv gelb gefärbt sind. Man mußte nach neueren Erfahrungen in der organischen und physikalischen Chemie schließen, daß die Konstitution der gelb gefärbten

---

[1]) Ber. 38, 196 (1905).

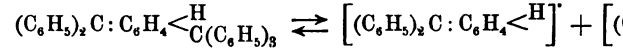
Verbindung in Lösung verschieden ist von der des farblosen festen Körpers. Gomberg nimmt deshalb an, daß es zwei isomere Triphenylmethyle gibt [1]). Dem festen, farblosen erteilt er die Konstitution des Hexaphenyläthans I. Beim Auflösen geht dies in eine andere Modifikation II über, die chinoide Konstitution hat und deshalb (gelbe) Farbe besitzt:



I benzoid II chinoid

Beim Auflösen wandelt sich I in II, beim Verdunsten des Lösungsmittels II in I um [2]).

Um nun die leichte Oxydierbarkeit und sonstige große Reaktionsfähigkeit des Triphenylmethyls in Lösungen zu erklären, macht Gomberg noch weitere Annahmen. Lösungen von Triphenylmethyl in flüssiger schwefliger Säure besitzen eine erhebliche Leitfähigkeit, die mit der Verdünnung zunimmt. Der Körper muß somit in zwei Ionen gespalten sein und diese Ionisierung erleidet nach Gomberg das chinoide Triphenylmethyl, wobei es in ein chinoides und ein benzoides Ion zerfällt:

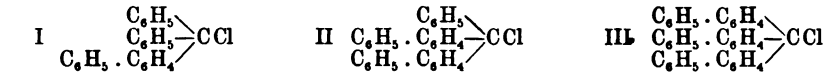


Von diesen beiden Ionen wird nun angenommen, daß in gewissen Lösungen nur die benzoide Form beständig ist, so daß sich dann die chinoide sofort in diese umwandelt. Die benzoide Form ist aber nichts anderes als ein Triphenylmethylion, und dieses soll dann die außerordentliche Reaktionsfähigkeit Sauerstoff, Halogenen usw. gegenüber besitzen.

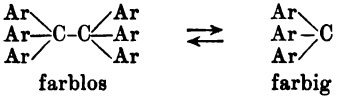
„Sämtliche Reaktionen des Triphenylmethyls werden nunmehr verständlich auf Grund der gemeinsamen Basis der folgenden, eng miteinander im Zusammenhang stehenden Hypothesen: 1. Tautomerisation zu einer chinoiden Verbindung mit der von Jacobson vorgeschlagenen Formel. 2. Wenigstens teilweise Dissoziation dieser Verbindung in die positiven und negativen Ionen und zwar in allen Solventien. 3. Übergang dieser Ionen ineinander durch Tautomerisation [3])."

[1]) Siehe auch Schmidlin, Ber. **41**, 2471 (1908). — [2]) Anmerkung: Inzwischen ist es J. Schmidlin gelungen, die Sonderexistenz eines farblosen und eines farbigen Triphenylmethyls zu erweisen. Siehe Ber. **41**, 2471 (1908). — [3]) Ber. **40**, 1883 (1907).

Eine Klärung in dieser Frage haben nun neuere Arbeiten von W. Schlenk[1]) gebracht. Es gelang ihm, mehrere Analoga des Triphenylmethyls aus den Verbindungen:



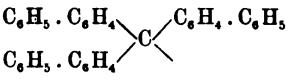
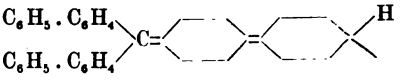
durch Eliminierung des Chlors bei der Behandlung mit Kupferbronze darzustellen. Es entstanden Körper, die eine ähnliche Reaktionsfähigkeit zeigten wie Triphenylmethyl. Die aus I erhaltene Lösung war orange, die aus II entstehende tiefrot, die aus III sich bildende tiefviolett gefärbt. Die Lösung der Triarylmethylverbindungen vertieft sich also durch sukzessives Einführen von Biphenylresten. Die Körper aus I und II wurden auch in festem Zustand isoliert. Der aus III ist in fester Form tiefviolett und oxydiert sich sehr leicht. Der Körper aus III ist aber in Lösung auch monomolekular und so können wir annehmen, daß er wirklich ein dreiwertiges Kohlenstoffatom enthält. Zwischen dem Körper aus III und dem Triphenylmethyl, das bekanntlich in Lösungen Werte für das Molekulargewicht gibt, die dem doppelten Molekül am nächsten kommt, steht der Körper, der aus I durch Behandlung mit Kupferbronze erhalten wurde. Dieser gibt in Lösung Zahlen für das Molekulargewicht, die darauf hindeuten, daß er zu 80 Proz. in monomolekularer Form darin vorhanden ist. Aus diesen Beobachtungen schließt Schlenk, daß beim Triphenylmethyl, Diphenylmonobiphenylmethyl und anderen Triarylmethylen sich in Lösungen ein Gleichgewicht zwischen bi- und monomolekularer Form im Sinne folgender Gleichung einstelle:



Beim Triphenylmethyl sind in Lösung höchstens 10 Proz. in monomolekulare Moleküle gespalten, beim Diphenylmonobiphenylmethyl (aus I) 80 Proz., Lösungen von Tribiphenylmethyl enthalten in der Hauptmenge monomolekulares Tribiphenylmethyl. Über die Konstitution des farbigen Tribiphenylmethyls ist eine definitive Entscheidung über die Möglichkeiten:

---

[1]) Lieb. Ann. **372**, 1 (1910); Ber. **43**, 1753 (1910).

 und 

noch nicht getroffen.

Kurt H. Meyer und H. Wieland haben dann neuerdings noch gezeigt, daß in den Absorptionsspektren ein fundamentaler Unterschied besteht zwischen dem freien, gelben Radikal und dem gelben Triphenylmethylion, wie es in den Einwirkungsprodukten von Säuren auf Triphenylcarbinol vorhanden ist. Triphenylmethyl und alle oben genannten freien Triarylmethyle besitzen ein äußerst charakteristisches Bandenspektrum mit einem auch bei großer Verdünnung noch deutlich sichtbaren scharf abgegrenzten Streifen. Die jonisierten gelben Karbinolsalzlösungen haben bei gleicher Konzentration kontinuierliche Absorption, die weit früher im Bereich der kurzwelligen Strahlen endet.

Das Radikal Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C$ ist also durchaus verschieden von dem Ion Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C^{\cdot}$ und analog ist es mit anderen Triarylmethylen und den binären Verbindungen ihrer Karbinole.

Unmittelbar nach Gombergs Entdeckung teilten fast gleichzeitig Norris und Sanders[1]), sowie Kehrmann und Wentzel[2]) Versuche mit, die das Verhalten des Triphenylchlormethans Säuren gegenüber zum Gegenstand hatten. Wenn man diesen farblosen Körper mit kalter konzentrierter Schwefelsäure übergießt, so entwickelt sich Salzsäure und es entsteht eine goldgelb gefärbte Lösung. Ganz analog verhält sich Parafuchsin. Verdünnt man die konzentriert schwefelsaure Lösung des Triphenylchlormethans sukzessive mit Wasser, so bleibt sie zunächst gelb und klar. Bei Zusatz von viel Wasser trübt sich die Flüssigkeit allmählich, wobei die Intensität der gelben Farbe abnimmt, und schließlich kommt ein Punkt, wo die letztere ganz verschwunden ist. Dann hat sich eine weiße Ausscheidung gebildet, die sich als Triphenylcarbinol erwies.

Diese Reaktion war in mehrfacher Hinsicht rätselhaft. Ihr äußerer Verlauf glich durchaus der Zersetzung eines salzsauren Salzes durch Schwefelsäure, und Kehrmann betont ausdrücklich die Ähnlichkeit der Erscheinung mit der beim Übergießen von

[1]) Amer. chem. Journ. **25**, 54 (1901). — [2]) Ber. **34**, 3815 (1902).

Kochsalz mit konzentrierter Schwefelsäure. Danach müßte man sie folgendermaßen formulieren:

$$(C_6H_5)_3CCl + HOSO_2OH = HCl + (C_6H_5)_3C.OSO_2OH.$$

Wenn man diese Analogie gelten läßt, so müßte der Triphenylmethylrest basische Eigenschaften besitzen. Wie war dann aber die Farbe der schwefelsauren Lösung und einiger Doppelsalze des Triphenylmethylchlorids zu erklären? Das Chlorid, dem zweifellos die Konstitution

$$(C_6H_5)_3CCl$$

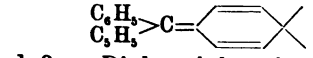
zukommt, war farblos, das Sulfat gefärbt. Letzteres mußte ein Chromophor enthalten, ersteres nicht. Durch die Formeln obiger Gleichung kam dies nicht zum Ausdruck, die Konstitution beider Salze konnte somit nicht dieselbe sein.

Nun zeigt Triphenylcarbinol konzentrierter Schwefelsäure gegenüber dasselbe Verhalten wie Triphenylchlormethan, es löst sich mit gelber Farbe darin auf. Als Kehrmann und Wentzel nun eine ätherische Lösung des Carbinols mit konzentrierter Salzsäure versetzten, wurde auch sie gelb. Bald verschwand indessen die gelbe Färbung und die farblose Lösung enthielt jetzt Triphenylchlormethan. Als man statt der ätherischen eine Eisessiglösung der Verbindung anwendete, entstand auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure eine orangegelbe Farbe, die stundenlang beständig war. Also auch Salzsäure vermag mit Triphenylcarbinol wenigstens vorübergehend eine gelbe Verbindung zu bilden. Als nun geprüft wurde, ob die gelbe Farbe vielleicht durch Addition von Säure an jene Verbindung gebildet wurde, zeigte es sich, daß dies nicht der Fall war.

Außer diesen gefärbten Salzen bildet Triphenylchlormethan mit $AlCl_3$, $SnCl_4$ und anderen Verbindungen gefärbte Doppelsalze von den Formeln: $(C_6H_5)_2C.Cl$, $AlCl_3$; $(C_6H_5)_3CCl$, $SnCl_4$.

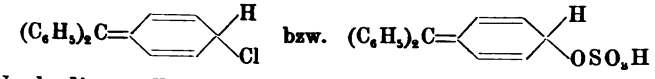
Kehrmann und Wentzel erklärten diese Erscheinungen durch die Annahme von Tautomerie: Triphenylchlormethan und ähnliche Körper existieren in zwei vielleicht desmotropen Formen, einer farblosen und einer gelb gefärbten. Die farblose hat zweifelsohne die Konstitution $(C_6H_5)_3C.Cl$. Für die Konstitution der gefärbten wurde eine Ansicht maßgebend, die sich an jene schon mitgeteilte Annahme einer chinoiden Konstitution des Tri-

phenylmethyls anlehnt. Norris und Sanders[1]) erteilen diesem Kohlenwasserstoff die Formel:



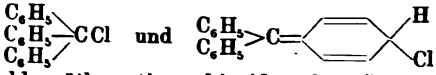
nehmen also an, daß er Diphenylphenylenmethan mit einem zweiwertigen Kohlenstoffatom ist.

Von dieser Formel leiten Kehrmann und Wentzel die oben beschriebenen farbigen Salze ab, indem sie annehmen, daß die zwei Valenzen des zweiwertigen Kohlenstoffatoms durch Salzsäure bzw. Schwefelsäure gesättigt werden:



Nach diesen Forschern verhält sich das zweiwertige Kohlenstoffatom hier analog wie dreiwertiger Stickstoff. Es vermag unter Salzbildung Säure zu addieren, es besitzt basischen Charakter.

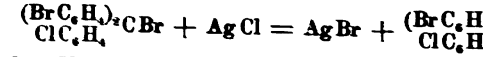
Danach gibt es also auch zwei desmotrope Triphenylchlormethane:



benzoid, farblos, ätherartig; chinoid, gelb, salzartig

Für diese Formulierung führen M. Gomberg und L. H. Cone noch merkwürdige andere Reaktionen an[2]). Als diese Forscher Tribromtriphenylmethylchlorid $(BrC_6H_4)_3CCl$ in flüssiger schwefliger Säure lösten und diese Lösung nach einiger Zeit wieder verdunsten ließen, erhielten sie nicht mehr die ursprüngliche Verbindung, sondern ein Monochlordibromtriphenylmethylbromid, in dem ein Bromatom die Rolle übernommen hat, die vorher das Chloratom besaß und umgekehrt.

Das am Methankohlenstoff sitzende Chlor war also in den Ring gewandert und ein Br-Atom des Ringes hat andere Eigenschaften bekommen. Dies Bromatom ließ sich jetzt beim Behandeln der Verbindung mit Chlorsilber leicht gegen Chlor austauschen:

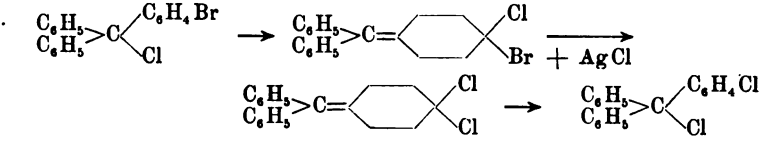


was bei der Verbindung $(BrC_6H_4)_3CCl$ nicht möglich war. Das eine Brom hat also bei dieser Reaktion seine feste Bindung an

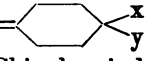
[1]) l. c., S. 117. — [2]) Lieb. Ann. 376, 183 (1910).

den Benzolkern verloren und ist jetzt lockerer, und zwar salzartig gebunden, die zwei anderen Br-Atome behalten ihre feste Bindung.

Analog verhielt sich p-Bromtriphenylchlormethan, und Gomberg und Cone interpretieren diese Reaktionen durch folgendes Schema:



Gegen die chinoide Formulierung dieser Prozesse haben sich aber, soweit sie die Farbigkeit erklären sollen, erhebliche Bedenken geltend gemacht.

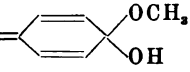
Einesteils ist eine Formel mit dem Rest  kein wahres Chinon-, sondern ein Chinolderivat. Chinole sind aber erfahrungsgemäß keine Repräsentanten der Farbigkeit. Weiter wiesen Baeyer und Villiger[1]) beim Triphenylmethylchlorid noch auf folgendes hin. Lagen in seinen Doppelsalzen und Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure wirklich chinoide Verbindungen vor, so mußten sie, wie andere Chinone, gegen Oxydations- und Reduktionsmittel reaktionsfähiger sein als farbloses Trichlormethan bzw. Triphenylcarbinol. Das war aber durchaus nicht der Fall. Sie waren vielmehr genau wie diese. Da Triphenylcarbinol aber nur relativ schwach basische Eigenschaften zeigt, suchten v. Baeyer und Villiger durch Einführung von Methoxylgruppen in das Molekül des Triphenylcarbinols dessen Basizität zu erhöhen[2]). In der Tat bildete das Trianisylcarbinol schon mit verdünnten Säuren gut kristallisierte Salze. o-, m- und p-Trimethoxytriphenylcarbinol verhielten sich hierbei durchaus gleichartig, aber es bewirkt der Eintritt der Methoxylgruppe in die Parastellung die stärkste, in die Metastellung die schwächste Steigerung der Basizität. Die Basizität steigt aber auch mit der Anzahl eingeführter Methoxylgruppen und zwar im Verhältnis der Potenzen dieser Anzahl (Potenzengesetz[3]).

Das Chlorid $(CH_3OC_6H_4)_3CCl$ ist farblos, mit einem Überschuß von Salzsäure entsteht aber ein rotes Salz. Auch das

[1]) Ber. **35**, 1195 (1902). — [2]) Ebend., S. 1189 (1902) und ferner Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1288 (1906). — [3]) Auch für die methoxylsubstituierten Derivate des Dibenzalacetons gilt das Potenzengesetz.

Nitrat ist intensiv gefärbt und zeigt die Zusammensetzung $(CH_3OC_6H_4)_3CONO_2 + 1^1/_2 NO_3H$ [1]), wie denn überhaupt alle diese gefärbten Salze mehr als ein Molekül Säure binden.

Nach Kehrmann und Wentzel war der Übergang der farblosen in die gefärbte Base folgendermaßen zu formulieren:

$(CH_3OC_6H_4)_3COH \longrightarrow (CH_3OC_6H_4)_2C=$ 

Bei der Salzbildung hätte sich hier Methylalkohol abspalten müssen. Zudem hätten sich o-, m- und p-Trianisylcarbinol nicht durchaus so gleichartig verhalten können, wie sie es wirklich tun. Aus diesen Gründen erschien die Kehrmann-Wentzelsche Formulierung unwahrscheinlich.

Die chinoide Formulierung dürfte somit, soweit sie die Farbigkeit erklären soll, ungeeignet sein. An ihre Stelle traten bei einer Gruppe von Verbindungen Ansichten, die Baeyer und Villiger [2]) entwickelten. „Wir schlossen daraus, daß die Bildung dieser gefärbten, salzartigen Verbindungen nicht auf einer chinoiden Umlagerung beruht. Wenn dies nicht der Fall ist, so muß das an und für sich esterartige Triphenylchlormethan durch die Verbindung mit einem negativen Chlorid ohne Verschiebung der Bindungen in ein Salz übergehen, welches der von Rosenstiehl aufgestellten Formel des salzsauren Rosanilins entspricht. Das heißt mit anderen Worten, es muß das Triphenylmethyl Gombergs durch die negative Natur des hinzutretenden Zinnchlorids metallähnliche Eigenschaften erhalten."

Nun hatten v. Baeyer und Villiger schon früher gefunden [3]), daß tertiäre Alkohole basische Eigenschaften besitzen, und daher erklärten sie im Gegensatz zu Kehrmann und Wentzel die gelbe Lösung durch die Annahme, daß sich das Carbinol der Schwefelsäure gegenüber wie KOH verhält, also nach folgender Gleichung reagiert:

$$(C_6H_5)_3C\overline{(OH + H)}OSO_3H = H_2O + (C_6H_5)_3COSO_3H.$$

Nach diesen Forschern verhält sich das Chlorid negativen Chloriden gegenüber wie ein Salz und ebenso liefert das Carbinol mit starken Säuren eine salzartige Verbindung. In beiden Fällen zeigt also das Triphenylmethyl metallähnliche Eigenschaften.

---

[1]) Ber. **35**, 1200 (1902). — [2]) Ebend., S. 3015 (1902). — [3]) Ber. **34**, 2679 (1901).

Da nun Triphenylchlormethan an sich keine metallähnlichen Eigenschaften besitzt, so werden diese bei der Einwirkung von Metallchloriden und ebenso bei der Einwirkung starker Säuren gewissermaßen erst geweckt.

In dieser Form nahm v. Baeyer Kehrmanns Idee von den basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs auf; im Prinzip adoptiert er aber die Rosenstiehlsche Formulierung. Er nimmt an, daß die saure Gruppe am Methankohlenstoffatom:

$(CH_3OC_6H_4)_3COSO_3H$; $(ClC_6H_4)_3COSO_3H$ usw.

und nicht an dem in p-Stellung befindlichen Kohlenstoffatom eines Benzolkernes sitzt. Auch aus diesen Gründen erschien die Kehrmann-Wentzelsche Formulierung unwahrscheinlich.

Wie ist aber dann die Färbung dieser esterartigen Verbindungen zu erklären, wenn keine chinoide oder andere bekannte chromophore Gruppe sich im Molekül befindet?

Um dies Dilemma auf Grund seiner Annahme zu lösen, schied v. Baeyer diese Färbungen von denen, die durch bekannte Chromophore bedingt werden und führte für sie den Namen Halochromie ein.

„Halochromie ist die Erscheinung, daß ungefärbte und schwach gefärbte Stoffe sich mit Säuren zu gefärbten Salzen verbinden können, ohne daß dabei eine chromophore Gruppe, etwa die chinoide, mitwirkt."

Da nun esterartige Verbindungen, wie organische Sulfate, Chloride usw. in der Regel farblos sind und sich in vieler Hinsicht von den Salzen unterscheiden, unter den obigen v. Baeyer-Rosenstiehlschen Formeln aber intensiv gefärbte Körper vom Charakter eines Salzes verstanden sind, so entwickelte v. Baeyer eine Arbeitshypothese, die diesen Zwiespalt lösen sollte.

Schon früher bezeichnete er in Gemeinschaft mit Villiger jene Salze als Carboniumsalze, wobei die Bezeichnung mit -onium an Ammonium, -Phosphoniumsalze erinnern sollte. Nun gibt es eine ganze Anzahl von Elementen, welche ammoniumsalzartige Verbindungen bilden können. Die besonderen Verbindungen, welche diese Elemente enthalten, nennt v. Baeyer Oniumbasen. „Die Oniumbasen liefernden Elemente zerfallen in zwei Klassen: 1. in solche, welche eine der Maximalvalenz entsprechende Anzahl von Alkylen binden können, wie Hg, Al, Sn und Pb; 2. in solche, welche dazu nicht imstande sind, wie die Elemente der Stickstoff-

gruppe, S und J. Der Kohlenstoff gehört zur ersten Gruppe, unterscheidet sich aber von allen Oniumbasen liefernden Elementen dadurch, daß er nur Salze gibt, während die Base im freien Zustande entweder gar nicht existiert oder sehr unbeständig ist. Er bildet den Übergang von diesen Elementen zu den ihm auch im periodischen System nahestehenden zum B, Al und Si, welche nach den allerdings nur dürftigen Angaben keine basischen Verbindungen liefern“ [1]). Die basischen Eigenschaften des Kohlenstoffs treten nun in den farbigen Salzen des Triphenylmethyls zutage.

P. Walden [2]) und M. Gomberg [3]) haben gezeigt, daß farblose Verbindungen des Triphenylmethyls, z. B. Triphenylmethylchlorid, sich in stark dissoziierenden Lösungsmitteln, wie flüssiger schwefliger Säure, mit gelber Farbe lösen und die Elektrizität leiten. Die Farbenänderung durch bloßes Auflösen zeigt an, daß eine Veränderung in der Konstitution stattgefunden hat und die starke Leitfähigkeit deutet auf Ionisierung der gelösten Verbindungen. Die Leitfähigkeit ist zudem bei den Verbindungen eine erhebliche, bei dem Zinntetrachloriddoppelsalz sogar von der Größenordnung des Kaliumjodids. Alles deutet darauf, daß die Verbindungen sich in Lösungen verhalten wie Metallsalze, d. h. daß sie dissoziiert sind in z. B. $(C_6H_5)_3C'$ einerseits und Cl′, Br′ usw. andererseits. In der Tat fanden Schlenk und Herzenstein, daß Triphenylmethylbromid in flüssiger schwefliger Säure gelöst, durch den elektrischen Strom zersetzt wird wie ein Metallbromid. An der Kathode trat dabei Triphenylmethyl auf. (Nach Untersuchungen von Schmidlin befinden sich nun in Lösungen von Triphenylmethyl farbloses Hexaphenyläthan und gelbes monomolekulares Triphenylmethyl im Gleichgewicht.) Kurz, in seinen farbigen Lösungen verhält sich Triphenylmethyl wie ein zusammengesetztes Metallatom und damit erklärt sich auch z. B. sein Verhalten gegen Sauerstoff. Wie Natrium verbindet es sich damit zu einem Superoxyd.

Aus dem geschilderten Verhalten zog man den Schluß, daß das Triphenylmethylchlorid in zwei Zuständen existiert, einem farblosen, nicht ionisierten und einem gefärbten ionisierten. Die

---

[1]) Ber. **38**, 571 (1905). — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 385 (1903); Ber. **35**, 2018 (1902). — [3]) Ber. **35**, 2405 (1902); **37**, 3543 (1904).

Verschiedenheit beider Zustände muß aus der Formulierung ersichtbar sein. Während man sie bisher durch tautomere Umlagerung erklärte, machte v. Baeyer einen Unterschied zwischen einer ionisierbaren und einer nicht ionisierbaren Valenz am Kohlenstoffatom. Erstere nennt er Carboniumvalenz und drückt sie bildlich durch eine Zickzacklinie ⁓ aus. Triphenylmethylchlorid und Triphenylcarbinol haben im festen Zustande keine Carboniumvalenz. Ihre Formeln sind daher:

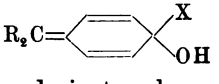
$$(C_6H_5)_3C.Cl \quad \text{bzw.} \quad (C_6H_5)_3C.OH.$$

Wenn ersteres aber z. B. mit Zinnchlorid, letzteres z. B. mit konzentrierter Schwefelsäure in Reaktion tritt, wird die Carboniumvalenz erzeugt. v. Baeyer drückt dies durch folgende Gleichungen aus:

$$(C_6H_5)_3C.Cl + SnCl_4 = (C_6H_5)_3C \sim Cl.SnCl_4$$
$$(C_6H_5)_3C.OH + H_2SO_4 = H_2O + (C_6H_5)_3C \sim OSO_2H\ ^1).$$

Analog formuliert v. Baeyer die Salze der Methoxy- und Halogen-Triphenylcarbinole usw.

M. Gomberg und L. H. Cone[2]) verbleiben dagegen bei ihrer nach Kehrmanns Vorgang gebildeten Ansicht, die schon mitgeteilt ist. Danach existieren Triphenylcarbinolhaloide und -sulfate und andere Verbindungen in zwei tautomeren Formen, einer farblosen benzoiden z. B. $(C_6H_5)_3CCl$ und einer farbigen chinoloiden, $(C_6H_5)C{=}C_6H_4{<}^{H}_{Cl}$, die sich von einer Chinocarboniumbase $(C_6H_5)_2C{=}C_6H_4{<}^{H}_{OH}$ durch Ersatz von OH durch Cl ableitet. Allgemein leiten sich danach die farbigen Derivate des Triphenylcarbinols von Chinocarboniumbasen der Formel:



ab. Bei Triphenylmethanderivaten kann nach dem augenblicklichen Stande der Forschung die Farbigkeit durch zwei Umstände bedingt sein: 1. durch Umlagerung und 2. durch Halochromie, d. h. durch Vorhandensein einer Carboniumvalenz.

Nach Hugo Kauffmann[3]) wird die Carboniumvalenz an dem Methankohlenstoffatom der Triarylmethanverbindungen da-

[1]) Ber. **38**, 573 (1905). — [2]) Ber. **40**, 1847 (1907); **42**, 406 (1909); Lieb. Ann. **376**, 183 (1910). — [3]) Die Valenzhypothese, S. 478 ff.

durch erzeugt, daß die Valenz dieses Atoms übermäßig stark beansprucht wird und dadurch einer starken Zersplitterung unterliegt (siehe S. 220 u. 225). Dadurch übernimmt sie die Funktion eines Farbzentrums.

Als eine halochrome Verbindung erscheint auch Dibenzalaceton:

$$C_6H_5 . CH{=}CH{-}CO{-}CH{=}CH . C_6H_5.$$

An sich ist es gelblich gefärbt. In konzentrierten Säuren löst es sich aber intensiv farbig auf; in konzentrierter Schwefelsäure mit tief orangeroter Farbe; mit konzentrierter Salzsäure färbt es sich dunkelzinnoberrot. Auf Zusatz von Wasser verschwindet die Farbe und Dibenzalaceton scheidet sich wieder ab. Die farbigen Verbindungen des Dibenzalacetons mit konzentrierten Säuren erwiesen sich als Additionsprodukte von Säure an die Verbindung: Das mit Salzsäure ist rot, das mit Jodwasserstoffsäure schwarz. Vorländer und Mumme zeigten, daß die rote Verbindung auf 1 Mol. Dibenzalaceton 2 Mol. Salzsäure enthält, und Hoogewerff und van Dorp fanden, daß dieses und ähnliche Ketone auch mehr als 2 Mol. Salzsäure aufnehmen können. H. Stobbe, der daraufhin genaue Untersuchungen über diese Frage angestellt hat, zeigte, daß die farbigen Additionsprodukte von Dibenzalaceton und Salzsäure die Formel: Keton + xHCl haben, wobei X mit steigender Temperatur kleiner wird. „Je nach den Substituenten wechselt die Farbe von rot bis blauviolett, was aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist:

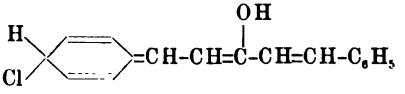
$$Ar . CH{=}CH{-}CO{-}CH{=}CH . Ar'.$$

Ar	Ar′	Mole HCl bei 15°	Mole HCl bei −75°	Körperfarbe des Salzes bei 15°
C_6H_5	C_6H_5	2	4	ziegelrot
$CH_3OC_6H_4$ (1—4)	$CH_3OC_6H_4$ (1—4)	2	5	violettschwarz
$C_2H_5OC_6H_4$ (1—2)	$C_2H_5OC_6H_4$ (1—2)	2	4	violett
C_6H_5	$CH_3OC_6H_4$	1,5	4	rotviolett
C_6H_5-CH=CH-	C_6H_5-CH=CH-	2	4	violettschwarz

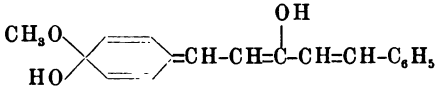
Ein Additionsprodukt mit 1 Mol. Säure war farblos, doch zeigte es sich bald, daß die Verhältnisse komplizierter liegen. Je nach den Bedingungen der Einwirkung kann man nämlich auch farbige Additionsprodukte von 1 Mol. Dibenzalaceton und 1 Mol. Salzsäure und farblose aus 1 Mol. Dibenzalaceton und

2 Mol. Salzsäure erhalten. Dibenzalaceton bildet also zwei Reihen von Salzen, farblose und farbige. Dabei hat es sich gezeigt, daß die farbigen niemals aus den farblosen erhalten werden können. Wie ist diese Salzbildung zu erklären?

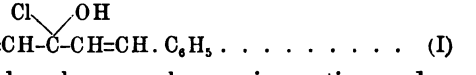
Additionen von Halogenwasserstoff an die doppelten Bindungen können die erhöhte Farbigkeit nicht bedingen, weil dadurch weniger Chromophore und konjugierte doppelte Bindungen entstehen. v. Baeyer und Villiger[1]) zogen deshalb zuerst folgende Formel:



in Betracht, also eine chinonartige Formulierung. Aber die Verbindung:



spaltete nicht leicht Methylalkohol ab, wie man erwarten mußte. Als Chinol[2]) hätte sie zudem farblos sein müssen. So kam man zu dem Resultat, daß bei den farbigen Additionsprodukten von Säuren an Dibenzalaceton die Säure mit der Ketongruppe des Dibenzalacetons reagieren muß. Das ist in zweierlei Weise möglich. Einmal kann sie sich einfach an die Doppelbindung von Kohlenstoff und Sauerstoff addieren:



(I)

oder der Sauerstoff der Carbonylgruppe kann vierwertig werden und ein Salz der Formel:

(II)

geben. Nun gelang es Straus und Caspari[3]), die Verbindung der Formel I herzustellen. Es zeigte sich, daß sie völlig farblos ist und mit Alkali nicht leicht Salzsäure abspaltet. Danach bleibt für die farbigen Salze nur die Formel entsprechend II; sie sind somit Oxoniumsalze.

---

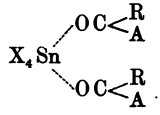
[1]) Ber. **35**, 1191 (1902). — [2]) Siehe Vorländer u. Mumme, Ber. **36**, 1482 (1903). — [3]) Ber. **40**, 2689 (1907).

Besondere Untersuchungen über Halochromie bei Ketonen hat neuerdings P. Pfeiffer[1]) angestellt, und im Anschluß daran besondere Ansichten über ihre Bildung geäußert. Da die Halochromieerscheinungen meist bei Carbonylverbindungen beobachtet wurden, so brachte Pfeiffer viele derselben mit Zinntetrachlorid und Zinntetrabromid in Reaktion, weil so gut kristallisierte Verbindungen entstehen. Diese Additionsprodukte mit Aldehyden, Ketonen, Säuren, Ester und Amiden verschiedener Säuren haben die Zusammensetzung:

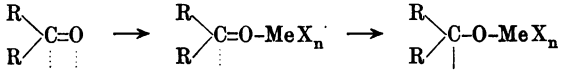
$$SnX_4 . 2RCOA,$$

wobei R = Phenyl, Oxyphenyl, Methoxyphenyl, Cinnamenyl und Furyl war, dagegen A = H, CH_3, OH, OC_2H_5, NH_2 ist.

Im Sinne A. Werners[2]) gehören diese Verbindungen nach ihrem chemischen Verhalten zu den Anlagerungsverbindungen, wobei Carbonyl sich koordinativ einwertig gegen Zinn verhält, das die Koordinationszahl 6 besitzt. Die Zinndoppelsalze haben deshalb die Formel:



Durchaus nicht alle diese Doppelverbindungen sind farbig. Bei denen aber, welche die Erscheinung der Halochromie zeigen, gibt es besondere Veränderungen in den Affinitätsverhältnissen, die sich Pfeiffer folgendermaßen vorstellt: Das Zinn des Halogenids bindet sich nur an den Sauerstoff des Carbonyls. Es wird also nur die Restaffinität abgesättigt, worauf dann, nach den auftretenden sehr erheblichen Wärmetönungen zu schließen, ein bestimmter von Fall zu Fall wechselnder Betrag der Affinität des Sauerstoffatoms verbraucht wird. Dadurch muß aber das Kohlenstoffatom der C=O-Gruppe einen mehr oder weniger stark ausgeprägten ungesättigten Charakter annehmen, d. h. sich bis zu einem gewissen Grade dem dreiwertigen Zustande nähern:



In diesen charakteristischen Affinitätsänderungen erblickt Pfeiffer die Ursache der Halochromieerscheinungen. Sie sind

[1]) Lieb. Ann. **370**, 99 (1910); **376**, 285 (1910). — [2]) Siehe S. 107.

auf die Herausbildung stark ungesättigter Einzelkohlenstoffatome zurückzuführen in Analogie mit der Tatsache, daß die Farbe der meisten rein organischen Verbindungen durch den ungesättigten Charakter der chromophoren Gruppen bedingt wird. Das ungesättigte Einzelkohlenstoffatom ist als eine besondere chromophore Gruppe zu betrachten, ähnlich wie C=O, C=C, N=N usw.

Auf Grund dieser theoretischen Anschauungen muß man die Bildung farbiger Additionsprodukte erwarten, wenn einerseits der Addent große Haftfestigkeit zum Sauerstoff besitzt, also relativ viel Affinität für sich beansprucht, andererseits die organische Komponente von vornherein stark ungesättigt ist. Danach ist es verständlich, daß die einzelnen Addenten in bezug auf ihre farbgebende Wirkung nicht gleichwertig sind. Schwefelsäure z. B. ist in dieser Hinsicht den übrigen anorganischen Verbindungen meist überlegen.

Diese Art der Färbung, die sogenannte Halochromie, beruht somit auf dem Vorhandensein einer Carboniumvalenz. Bei den Verbindungen der Auringruppe und den entsprechenden Gliedern der Fuchsinreihe aber wird die Farbe durch die chinoide Konstitution bedingt. Danach gibt es in der Triphenylcarbinolreihe zwei verschiedene Ursachen der Farbigkeit: 1. die Halochromie, 2. die chinoide Umlagerung [1]).

Auf ganz anderem Wege als v. Baeyer kam der englische Physiker Hartley [2]) zum gleichen Resultat.

Wie mitgeteilt, kommt die Farbe eines Stoffes dadurch zustande, daß Lichtstrahlen von bestimmter Wellenlänge von ihm absorbiert werden. Die Mischung der Lichtarten, die, von dem absorbierenden Körper ausgehend, unser Auge trifft, ist dann nicht mehr die, welche den Eindruck des Farblosen hervorruft. Wir sehen darum eine Farbe und im Spektrum eine Absorptionserscheinung, die wir z. B. durch den Extinktionskoeffizienten messen können. Lange Zeit begnügte man sich damit, den dem menschlichen Auge sichtbaren Teil des Spektrums zu studieren. Neuerdings ist aber, wie erwähnt, die Absorption im Ultraviolett eingehend untersucht worden.

---

[1]) Ber. **40**, 3087 (1907). — [2]) Vgl. seine Abhandlung in Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. III; siehe ferner H. Leys Farbe und chemische Konstitution bei organischen Verbindungen. Leipzig, Hirzel.

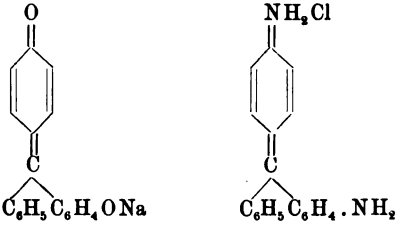
Besonders Hartley war es, der dies Gebiet systematisch studiert und gefunden hat, daß zu den im Ultraviolett absorbierenden Stoffen auch das Benzol und viele farblose Derivate gehören. Sie sind also heutzutage im weiteren Sinne ebenfalls als farbig zu bezeichnen. Hartleys diesbezügliche Schlußbetrachtungen in Kaysers Handbuch lauten nun wie folgt: „Jedes Benzolderivat läßt sich in eine farbige Substanz umwandeln, wenn man es chemischen Veränderungen unterwirft, welche ein oder mehrere Absorptionsbänder in das sichtbare Gebiet verschieben. Die Farbe dieser Verbindungen rührt daher von der besonderen Schwingungsart des Benzolringes her. Aber die Schwingungen eines gewöhnlichen Benzolmoleküls äußern sich nicht innerhalb der gewöhnlichen Strahlung. Um sie dahin zu verlegen, müssen wir einen der zwei folgenden Prozesse anwenden: An Stelle eines oder mehrerer Wasserstoffatome des Ringes werden farbengebende Gruppen wie OH, NH_2 (die Auxochrome Witts) substituiert, welche die Schwingungen des Benzols zu verlangsamen vermögen; oder die Kohlenstoffatome werden noch weiter kondensiert, indem man zwei oder mehrere Benzolringe vereinigt. Die Wirkung der Kondensation läßt sich bei Triphenylmethan deutlich erkennen. Die Kondensation der drei Benzolkerne durch den Methanrest bewirkt eine bedeutende Steigerung der Intensität und Abnahme der Schwingungszahlen, so daß sie gerade an der Grenze des Sichtbaren liegen; außerdem werden die sechs Bänder, welche für Benzol charakteristisch sind, zu einem breiten Bande an der Grenze des Ultravioletts verschmolzen. Eine Vergleichung der Absorptionserscheinungen beim Benzol, Triphenylmethan und Fuchsin berechtigt zur Voraussage, daß es möglich sein muß, gefärbte Substanzen von der Struktur des Triphenylmethans zu bilden."

In den Säuresalzen der Anisylcarbinole usw. kennen wir jetzt solche gefärbte Verbindungen von der Struktur des Triphenylmethans.

Um weitere Anhaltspunkte über das Problem des Zusammenhanges zwischen Farbe und chemischer Konstitution zu erhalten, hat dann v. Baeyer neuerdings systematische Untersuchungen über die Abkömmlinge des Triphenylcarbinols ausgeführt [1]). Er fand dabei, daß alle Oxy- und Aminotriphenylcarbinole farblos

[1]) Lieb. Ann. **354**, 152 (1907); **372**, 80 (1910).

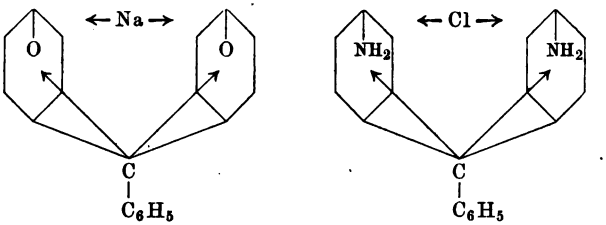
sind. Farbe wird erst sichtbar, wenn sich Wasser im Molekül abspaltet. Von den Sauerstoffverbindungen verlieren nur die ein Molekül Wasser, welche mindestens eine Oxygruppe in p-Stellung enthalten. Der analoge Vorgang findet nur bei solchen Amidotriphenylcarbinolen statt, die wenigstens zwei Aminogruppen in p-Stellung enthalten. Nun zeigten spektroskopische Untersuchungen die auffallende Tatsache, daß die salzsauren Salze solcher Amidotriphenylcarbinole dasselbe Spektrum haben wie alkalische Lösungen von entsprechenden Oxytriphenylcarbinolen. So sind z. B. die Absorptionsspektren von Benzaurinnatrium und von Döbners Violett, denen man bisher folgende Formel zuerteilte:



völlig identisch, ebenso diejenigen von Aurin und Parafuchsin usw. Für diese Tatsachen können obige Formeln nicht das richtige Bild bieten, da hier die Salzbildung an zwei verschiedenen Stellen stattfindet und damit keine so übereinstimmende Konstitution ausgedrückt wird, wie sie die erwähnte optische Erscheinung erfordert. Um diese Übereinstimmung zu erreichen, erweiterte v. Baeyer die Hartleyschen Ansichten.

Aus der Tatsache, daß die Benzolkohlenwasserstoffe eine dem Auge unsichtbare, stark selektive Absorption im Ultraviolett zeigen, zog Hartley, wie mitgeteilt, den Schluß, daß die sichtbare Farbe von Benzolderivaten (z. B. Farbstoffen) ihre Ursache in einer Verlangsamung der in den Kohlenwasserstoffen schon vorhandenen Schwingungen hat. Eine solche Dämpfung der Geschwindigkeit der Schwingungen braucht aber nach v. Baeyer nicht die einzige Ursache der Farbigkeit zu sein. Es ist der Spezialfall denkbar, daß in dem farbigen Molekül infolge seiner besonderen Struktur eine rhythmische Bewegung eintritt, welche Ätherschwingungen von einer bestimmten Wellenlänge und somit ein charakteristisches Spektrum hervorruft. Dieser Spezialfall scheint bei den Anilinfarben vorzuliegen.

Wenn z. B. ein Amidotriphenylcarbinol durch Salzbildung zum Farbstoff werden soll, so müssen, wie gesagt, wenigstens zwei Amidogruppen in p-Stellung zum Methankohlenstoffatom stehen. Diese Bedingung kann man auch anders formulieren: „Bezeichnet man in dem Diaminotriphenylcarbinol die amidierten Benzole mit *a* und *b*, so ist es gleichgültig, ob *a* oder *b* in die chinoide Form übergeht, und es kann auch die chinoide Form *a* in die chinoide Form *b* übergehen, ohne daß die Natur der Substanz sich ändert. Denkbar ist daher, daß eine fortwährende Oszillation stattfindet, welche Veranlassung zu rhythmischen Ätherschwingungen geben kann. Dasselbe gilt für das Natriumsalz des Benzaurins." Nun erscheint die Umformung eines Anilinrestes in eine chinoide Gruppe nach unserer augenblicklichen Formulierung der Chinone als Ketone als ein so komplizierter Vorgang, daß man namentlich bei dem festen Farbstoff eine schnelle Wiederholung desselben nicht annehmen kann. Setzt man aber an Stelle der üblichen Chinonformel die Graebesche Superoxydformel, die für das Fuchsin zuerst von Emil und Otto Fischer aufgestellt worden ist, so schwindet diese Schwierigkeit. Darum erteilt v. Baeyer dem Benzaurinnatrium und Döbners Violett statt der obigen die folgenden Formeln:



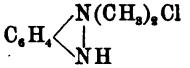
Hierin bedeuten die langen Pfeile die hin- und herpendelnde vierte Valenz des Zentralkohlenstoffatoms, die kurzen Pfeile die entsprechende Hin- und Herbewegung des Natrium- oder Chlorions [1]).

Analoge Formeln gelten dann für das Aurinnatrium und das Parafuchsin, nur finden hier die Oszillationen in drei Benzolkernen statt.

---

[1]) Vgl. hierzu K. H. Meyer, Ber. 41, 2571 (1908); ferner ganz neuerdings Hugo Kauffmann, Ber. 45, 766, 781 (1912).

Neuerdings kamen R. Willstätter und seine Schüler bei ihren Studien über Chinoide[1]) zu ähnlichen Resultaten wie v. Baeyer. — Bei der Oxydation von Aminodimethylanilin und Tetramethylphenylendiamin hatte C. Wurster[2]) 1879 in v. Baeyers Laboratorium zwei Farbstoffsalze entdeckt, von denen das eine rote die Formel $C_8H_{12}N_2Br$, das andere blaue die Formel $C_{10}H_{15}N_2Br$ besaßen. Später fand A. Bernthsen[3]), daß der rote Farbstoff eine ähnliche Additionsreaktion zeigt wie Chinon und er erteilte ihm daher die chinonartige Formel:



die später R. Nietzki[4]) $HN{=}C_6H_4{=}N(CH_3)_2Cl$ schrieb. Das Rot von Wurster galt also als Chinonimoniumsalz.

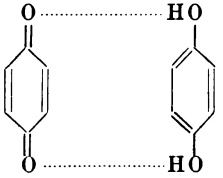
Nun war es Willstätter und seinen Schülern gelungen, die einfachsten Chinonimine darzustellen, und dabei zeigte es sich, daß diese Körper durchaus nicht die intensive Färbung besitzen, die man nach den theoretischen Annahmen erwarten müßte, sondern daß sie teils farblos, teils gelb gefärbt sind. $O{=}C_6H_4{=}NH$ und $HN{=}C_6H_4{=}NH$ sind farblos, $O{=}C_6H_4{=}N.CH_3$ ist in festem Zustande schwach gelblich, in Lösung hellgelb, $HN{=}C_6H_4{=}NCH_3$ und $CH_3.N{=}C_6H_4{=}N.CH_3$ sind in festem Zustande farblos, in Lösung hellgelb usw. Als man diese Verbindungen mit den Wursterschen Farbstoffen, die ihnen nach obiger Formel so nahe stehen, verglich, zeigte sich ein großer Unterschied. Die Wursterschen Farbstoffe hatten eine so wesentlich andere Nuance und eine so weitaus größere Intensität, daß diese Verschiedenheit durch die oben gegebenen Formeln unmöglich zum Ausdruck kommen konnte. Die Wursterschen Farbstoffe müssen daher konstitutiv von den Chinoniminen verschieden sein. Das hatten bereits 1905 R. Willstätter und A. Pfannenstiehl[5]) betont. Nun fanden neuerdings Willstätter und J. Piccard[6]), daß der rote Farbstoff von Wurster kein vollkommenes Chinon, sondern halbchinoid ist. Als sie das ganz chinoide Derivat des Aminodimethylanilins herstellten, fanden sie, daß es farblos ist. Durch

---

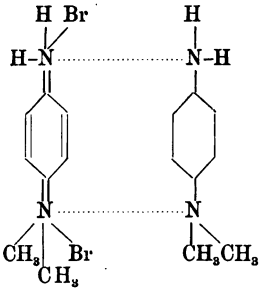
[1]) Ber. **37**, 1494, 3716, 4605 (1904); **38**, 1232, 2244, 2348 (1905); **39**, 3474, 3482, 3765 (1906); **40**, 1406, 1432, 2665 (1907); **41**, 1458 (1908). — [2]) Ber. **12**, 1803, 1807, 2071 (1879); siehe auch **19**, 3195, 3217 (1886). — [3]) Lieb. Ann. **230**, 162 (1885); **251**, 11, 49, 82 (1889). — [4]) Organische Farbstoffe, 5. Aufl. (1906), S. 199. — [5]) Ber. **38**, 2244 (1904). — [6]) Ber. **41**, 1462 (1908).

partielle Reduktion ging dies ganz chinoide Derivat wieder in den roten Farbstoff über, und letzterer entstand auch durch Vereinigung seiner Leukobase mit dem ganz chinoiden Derivat des Aminodimethylanilins. Der rote Farbstoff von Wurster müßte also ein Zwischending zwischen Chinon- und Hydrochinon, d. i. ein Chinhydron sein. Mit dieser Entdeckung Willstätters und Piccards erhielt eine gelegentliche Äußerung F. Kehrmanns über farbige und farblose Dimine tiefere Bedeutung. Er hatte es für sehr wahrscheinlich gehalten, „daß viele der tief gefärbten Oxydationsprodukte chinoider Natur, welche aus einfachen Aminen durch Oxydationsmittel entstehen und durch Reduktion in dieselben zurückverwandelt werden können, chinhydronartige Substanzen sind".

Um den Hauptmerkmalen der Chinhydrone, nämlich Farbe und leichte Dissoziierbarkeit, Rechnung zu tragen, nahmen Willstätter und Piccard an, daß die Addition der Komponenten in den Chinhydronen durch gegenseitige Absättigung ihrer Partialvalenzen erfolgt. Damit ergäbe sich für Chinhydron die Formel:



und analog für das Rot von Wurster das Bild:



Nun sind die Salze von Wurster in der Zusammensetzung den Chinhydronen streng analog, aber im Verhalten zeigen sie eine wesentliche Differenz. Die Chinhydrone werden durch Lösungsmittel äußerst leicht zerlegt, die Salze von Wurster lösen sich in Wasser ohne merkliche Spaltung in die Komponenten, nur in

saurer Lösung sind sie dissoziiert. „Diesen wichtigen Unterschied kann man sich durch einen Vergleich mit dem Benzol erklären, das nach der Formel von Kekulé ein Olefin, nach der Interpretation von Thiele ein gesättigtes stabiles Gebilde ist. Wenn bei den Chinhydronen ... die Formel ein einseitig chinoides starres Gebilde darstellt, so bedeutet sie ein leicht dissoziierbares Produkt, dem spezifische Lösungsfarbe fehlt. In den Wursterschen Salzen denken wir uns aber die Komponenten zu einem homogenen Gesamtmolekül verbunden. Für die der Zusammensetzung nach teilweisen chinoiden Verbindungen, die wir ihrer Eigenart nach als verteilt chinoid erklären, schlagen wir die Bezeichnung meri-chinoid vor (von μεριχός, teilweise). Das Rot von Wurster ist demnach meri-Chinondimethyldiimoniumbromid zu nennen. Die ganz chinoiden Verbindungen, z. B. die schwach farbigen Immoniumsalze aus p-Phenylendiamin und Dimethylphenylendiamin, bezeichnen wir als holo-chinoid [1])."

In dem Gesamtmolekül befinden sich nun beide Komponenten in einem Schwingungszustand gegeneinander, bei dem sich ein dynamisches Gleichgewicht ausbildet.

Um aber den Sprung von der weniger intensiven Farbe der Chinone und Imine zu den hervorragenden optischen Eigenschaften der zugehörigen Farbstoffe zu erklären, machen Willstätter und Piccard eine weitere Annahme. Danach soll das dynamische Gleichgewicht nicht in einem Molekül oder Kern, sondern zwischen zwei oder drei Molekülen oder Benzolkernen stattfinden. Sie machen damit den Schritt vom intramolekularen oder intranuklearen zum intermolekularen oder internuklearen Zustandsausgleich. Der ist aber möglich, wenn z. B. der eine Kern chinoid, der andere aromatisch ist, und das wird ja bei den meri-Chinoiden angenommen.

Nun besteht eine weitgehende Ähnlichkeit zwischen dem Rot von Wurster und dem Fuchsin, sowohl in der Farbe der wässerigen Lösung, als auch in der Farbe der sauren Lösung und in der Farbe der Imine. Daher nehmen Willstätter und Piccard an, daß sich ebenso wie das Rot von Wurster, auch Döbners Violett und Fuchsin usw. aus einem schwachfarbigen Immoniumsalz mit einem oder zwei Molekülen Amin zusammensetzen. Damit

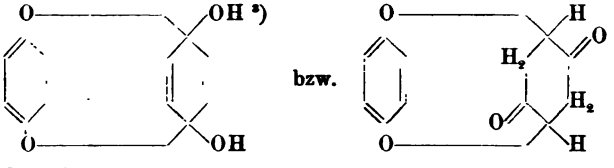
[1]) Ber. 41, 1465 (1908).

wird die bisher so auffällige Erscheinung verständlich, daß die Triphenylmethanfarbstoffe Salze gelber Imine sind.

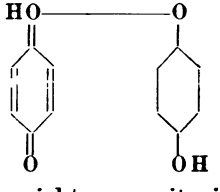
Die Beständigkeit der Lösungen von meri-Chinonimoniumsalzen (im Gegensatz zu der von Chinhydronlösungen) macht es nun sehr wahrscheinlich, „daß die Komponenten zu einem Gebilde von einem eigentümlich ausgeglichenen Zustande verbunden sind, den man mit dem Ausgleich der Bindungen im Benzol vergleichen kann. Das gilt für die Wursterschen Salze und für die analogen Farbstoffe, die ebenfalls meri-chinoid sind“ [1]).

Inzwischen ist dann das Studium der Chinhydrone weiter gefördert worden und neue Ansichten über ihre Konstitution sind aufgekommen.

M. M. Richter [2]) stellt folgende Merkmale für die Chinhydrone auf. 1. Sie bilden sich durch einfache Addition der Komponenten. 2. Spalten sie sich leicht wieder in diese Komponenten in Lösungen und beim Sublimieren. 3. Zeigen sie eine starke Farbvertiefung gegenüber den Ausgangsmaterialien. — Die gleichen Eigenschaften zeigen nach M. M. Richter nun auch die Oxoniumhydrosulfide des p-Benzochinons und darum führt dieser Forscher die erwähnten Dissoziations- und Farbeigenschaften der Chinhydrone darauf zurück, daß sie vierwertigen Sauerstoff enthalten, und er setzt an Stelle der bisherigen Formeln für das einfachste Chinhydron:



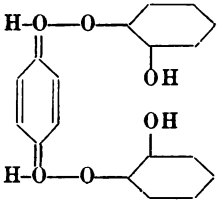
die folgende:



Da Benzochinon sich nicht nur mit einem sondern auch mit zwei Molekülen eines ein- oder zweiwertigen Phenols verbinden

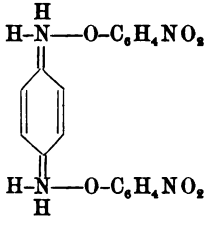
[1]) Ber. **41**, 1458 (1908); siehe auch die Abhandlung von F. Kehrmann, ebend. **41**, 2340 (1908). — [2]) Ber. **43**, 3603 (1910). — [3]) Ber. **28**, 1614 (1895); Lieb. Ann. **336**, 85 (1904).

kann, so hat z. B. das Chinhydron mit 2 Mol. Brenzkatechin nach Richter folgende Formel:



Bei diesen Formeln wird die Farbigkeit bzw. Farbvertiefung nicht nur auf den chinoiden Teil als Chromophor, sondern auch auf die Anwesenheit von OH als auxochrome Gruppen zurückgeführt. Ob der vierwertige Sauerstoff an der Farbvertiefung beteiligt ist, muß dahingestellt bleiben.

Analog sollen nach M. M. Richter auch chinhydronartige Additionsverbindungen von Aminen an Chinone, Chinonimide usw. konstituiert sein (s. Ber. **43**, 3607). Doch ist die Richtersche Auffassung von der Konstitution der Chinhydrone durch eine Kritik von Angelo Knorr[1]) hinfällig geworden, der zudem ein Oxoniumsalz aus Chinondiimin und p-Nitrophenol von der Formel:



darstellte und zeigte, daß ihm das eine Hauptmerkmal der Chinhydrone vollkommen fehlt. Es sollte im Vergleich zu den Komponenten eine stark vertiefte Farbe haben, bildet aber gelbe Kristalle, die nicht einmal die Farbintensität des Nitrophenolnatriums haben.

Es ist nicht möglich, eine Formel der Chinhydrone mit normalen Valenzen aufzustellen und so bleibt Willstätters oben mitgeteilte Formel einstweilen der beste Ausdruck für die Konstitution dieser Körper. Hugo Kauffmann[2]) deutet die als Partialvalenz angesprochenen punktierten Linien als Valenz-

[1]) Ber. **44**, 1503 (1911). — [2]) Die Valenzlehre, S. 510.

zersplitterung am Kohlenstoff des Chinoncarbonyls und erklärt damit die Farbvertiefung [1]).

Wesensverwandt mit den Chinhydronen sind die Anlagerungsprodukte von Phenolen an Chinone, die sogenannten Phenochinone z. B. $O{=}C_6H_4{=}O(C_6H_5OH)_2$, sowie die Additionsprodukte von Phenolen, Säuren und Metallchloriden mit Ketonen überhaupt. Nach Kurt H. Meyer [2]) ist die Tendenz zu dieser Addition eine Funktion des Gesamtmoleküls. Durch gewisse Änderungen des Moleküls wird sie vermehrt, z. B. durch Einführung von OCH_3, durch Ringschließung (beim Fluorenon), durch andere vermindert, z. B. durch Einführung von Halogen. Über die Art und Weise, wie die Komponenten im Molekül dieser Verbindungen gebunden sind, läßt sich höchstens sagen, daß der Ort der Absättigung am Ketonsauerstoff anzunehmen ist. Als lockere Additionsprodukte formuliert K. H. Meyer [3]) sie ähnlich wie Willstätter das Chinhydron z. B.

$C_6H_5OH\cdots O{=}C_6H_4{=}O\cdots C_6H_5OH$
(Phenochinon)

$O{=}C_6H_4{=}O\cdots SnCl_4$
(Chinonzinnchlorid)

$(C_6H_4)_2C{=}O$
$(C_6H_4)_2C{=}O$ $\rangle HOC_{10}H_7$
Fluorenon + 1 α-Naphtol.

$(C_6H_4)_2C{=}O\cdots HNO_3$
Fluorenonnitrat.

Wie früher mitgeteilt, hatte A. Hantzsch unter anderem folgendes Charakteristikum für eine Pseudosäure aufgestellt: Wenn eine Wasserstoffverbindung sich in dissoziierenden Lösungsmitteln farblos auflöst, farbige Ionen oder farbige, feste Alkalisalze bildet, so ist sie eine Pseudosäure. In verallgemeinerter Form wurde dieser Satz dann folgendermaßen ausgesprochen: „Jedes Auftreten oder jede Veränderung der Körperfarbe bei der Bildung von Salzen mit farblosen Metallatomen ist auf intramolekulare Umlagerung zurückzuführen“ [4]).

In dieser Allgemeinheit hat sich der Satz indessen nicht halten lassen. Es sind Fälle bekannt geworden, wo Salzbildung mit farblosen Metallatomen auch farbvertiefend wirkt, ohne daß eine scharf formulierbare Umlagerung eingetreten ist. Den Übergang

$$C_6H_5OH \longrightarrow C_6H_5ONa$$

---

[1]) Vgl. A. Werner, Ber. **42**, 4324 (1909). — [2]) Ber. **43**, 157 (1910): siehe auch Ber. **41**, 2568 (1908) und **42**, 1149 (1909). — [3]) Ber. **43**, 161 (1910). — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 1313.

hat man im Ultravioletten messend verfolgen können und dabei eine Farbvertiefung konstatiert.

Aber auch für den sichtbaren Teil des Spektrums hat man das gleiche nachweisen können. Führt man Oxyazobenzol in sein Natriumsalz über:

$$C_6H_5.N{=}N.C_6H_4OH \longrightarrow C_6H_5.N{=}N.C_6H_4ONa,$$

so findet sichtbar eine beträchtliche Farbvertiefung statt. Zuerst vermutete Hantzsch, daß diese Salzbildung mit einer molekularen Umlagerung in die Chinonform verknüpft ist, aber Auwers [1]) wies die Unhaltbarkeit dieser Ansicht nach. Es findet keine molekulare Umlagerung bei dieser Salzbildung statt. Man hat übrigens noch andere ähnliche Fälle kennen gelernt [2]).

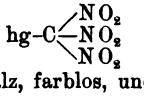
Nach Ley könnten diese Farbänderungen darin ihre Ursache haben, daß „mit der Salzbildung der Solvationsgrad eine Änderung erfährt oder die aus dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel gebildeten Verbindungen ihre Zusammensetzung ändern, wobei es sich um Gleichgewichte folgender Art handelt (A = gelöster Stoff, Lm = Lösungsmittel):

$$A + nLm \rightleftarrows (A.nLm)$$
$$AnLm \rightleftarrows AnLm + pLm.$$

Ein sicherer Beweis für die Existenz derartiger Additionsprodukte in der Lösung dürfte jedoch in den meisten Fällen aus Mangel an exakten Methoden schwer zu erbringen sein“ [3]).

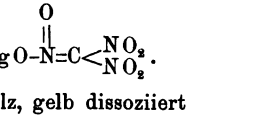
In anderen Fällen spielen aber zweifellos intramolekulare Umlagerungen bei der Farbenänderung eine Rolle. Das ist besonders dann der Fall, wenn im Molekül eine Atomkombination entsteht, die zu einer isomeren Umlagerung fähig ist.

Nitroform $HC(NO_2)_3$ bildet nach Ley und Kissel [4]) ein Quecksilbersalz, $hgC(NO_2)_3$, das in festem Zustande und in Äther und anderen Lösungen indifferenter Lösungsmittel farblos ist. In Alkoholen, Wasser und anderen Solventien löst es sich aber gelb. Hier muß man zwei Zustände des Salzes annehmen, nämlich:



Pseudosalz, farblos, undissoziiert

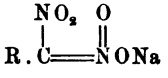
und



echtes Salz, gelb dissoziiert

[1]) Lieb. Ann. **360**, 11 (1908). — [2]) Baly u. K. Schaefer, Journ. chem. Soc. **93**, 1806; Stobbe, Ber. **40**, 2454 (1907); J. Schmidt, Ber. **40**, 3384 (1907). — [3]) H. Ley, Farbe u. Konstitution bei organ. Verbb., S. 149. — [4]) Ber. **32**, 1357 (1899); **38**, 973 (1905).

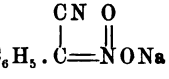
Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse bei anderen Nitroparaffinen. Mononitroparaffine, $R.CH_2.NO_2$, sind für sich und als Salze, $R.C(H)=N(O)-ONa$, farblos. Dinitroparaffine, $R.CH(NO_2)_2$, sind als solche farblos. Die Salze aber, die sich von ihnen ableiten, sind farbig. Es liegt nahe, ihnen die Formel:



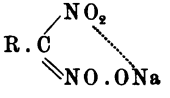
zuzuerteilen. Dann müßte die zweite Nitrogruppe durch bloße Substitution die Farbigkeit hervorgerufen haben, denn

$$R.CH{=}NO(ONa)$$

ist, wie gesagt, farblos. Man könnte erwarten, daß dann andere negative Gruppen, z. B. CN, ähnlich wirkten wie NO_2. Aber das Natriumsalz des Phenylcyannitromethans



ist farblos. Es muß sich also die zweite Nitrogruppe noch in anderer Weise an der Salzbildung beteiligen. Man nimmt deshalb an, daß ihre Restaffinitäten zu dem Metall oder auch anderen Atomen der Gruppe NO.ONa in Beziehung getreten sind und schreibt deshalb die Formel farbiger Dinitroparaffine:



Hantzsch hat auf Grund absorptiometrischer Messungen eingehende Studien über die Salzbildung bei Nitro-, Nitroso- und anderen Körpern gemacht und gefunden, daß hier auch isomere Salze existieren.

Einige Dinitrokörper z. B. geben farblose oder nur schwach farbige Metallsalze neben intensiv farbigen Isomeren mit dem gleichen Metall. Piperonyldinitromethan bildet ein lichtgelbes Natriumsalz, das beim Erhitzen dunkelgelb wird. Daneben kann man aber auch noch ein tiefbordeauxrotes Salz erhalten [1]). Die Lösungen aller dieser Salze sind gelb und identisch.

---

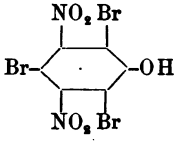
[1]) Ponzio Atti Linc. Roma **15**.

Nitrophenylnitromethan, $NO_2.C_6H_4.CH_2.NO_2$[1]), das zwei ungleichwertige isomerisierbare Nitrogruppen enthält, vermag gelbe, rote, grüne und violette, vielleicht auch farblose Salze zu bilden, die ineinander übergehen können. Zum Teil ist hier aber Kristallwasser ein Bestandteil der Salze.

Ähnlich bilden auch die Nitrophenole verschiedenfarbige Salze. Hier konnten folgende Arten von isomeren Salzen mit einem und demselben Metall isoliert werden:

1. Farblose (leuko-) Salze.
2. Farbige (chromo-) Salze. Letztere wurden wieder von
   a) gelber,
   b) roter Farbe erhalten.

Orangefarbige Salze, die außerdem noch auftraten, erwiesen sich als Gemische von gelben und roten Isomeren. Am besten konnte die Erscheinung von Hantzsch beim Tribrom-m-dinitrophenol:

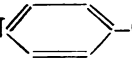


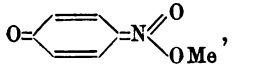
studiert werden[2]). Es läßt sich leicht in ein orangerotes Kaliumsalz überführen, das indessen ein Mischsalz ist. Es gelang, es in ein gelbes und ein rotes Salz zu zerlegen, die aber in reinem Zustande labil sind. Beide gehen nämlich allmählich wieder in das orangerote Mischsalz über. In Wasser lösen sich das gelbe und das rote Salz mit der entsprechenden Farbe auf, so daß anfangs die Lösungen verschieden sind. Aber sie verwandeln sich beide allmählich in eine orangefarbige Lösung, die wieder ein Gemisch von gelbem und rotem Salz im Gleichgewicht enthält.

Wie die Salze können auch die Äther der Nitrophenole in Isomeren erhalten werden, die sich durch verschiedene Farbigkeit unterscheiden. A. Hantzsch und H. Gorke[3]) erhielten z. B. durch Einwirkung von Halogenalkylen auf die Silbersalze der Nitrophenole neben schon bekannten farblosen Nitrophenoläthern intensiv farbige Isomere.

---

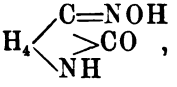
[1]) Ber. **40**, 1537 (1907). — [2]) Ebend., S. 330. — [3]) Ber. **39**, 1073 (1906); **40**, 330 (1907).

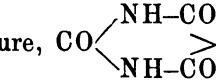
Die Erklärung dieser Chromoisomerien ist nicht so einfach, wie man anfangs dachte. Den farblosen Salzen und Estern kann man die Formeln echter Benzolderivate zuerkennen, z. B.  , ohne auf großen Widerspruch zu stoßen. Den farbigen Salzen und Estern gab man zuerst chinoide Formeln, wie:

 usw.

doch zeigte es sich bald, daß diese Formulierung schon wegen der großen Anzahl von Chromoisomeren unzulänglich ist.

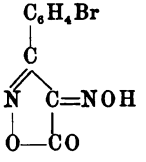
Um hier Klarheit zu schaffen, hat Hantzsch die Salzbildung nach chemischen und physikalischen Methoden einem eingehenden Studium unterworfen und in Anlehnung an Ansichten von A. Werner Formulierungen der farbigen Salzbildungen gegeben, die wir jetzt besprechen wollen.

Wenn ganz allgemein Säuren mit Metallen farbige Salze bilden, so kann die Farbigkeit durch die Säure, das Metall oder durch beide bedingt sein. Von farblosen Säuren und farblosen Metallen (Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Ag, Tl) kann man, wenn nicht besondere Verhältnisse vorliegen[1]), erwarten, daß ihre Salze ebenfalls farblos sind. Hantzsch[2]), der solche Fälle studierte, konnte das nach besonderen Untersuchungen in mehreren Fällen bestätigen. Ebenso fand er, daß, wenn eine Säure mit farblosen Metallen Salze bildet, diese Salze ähnliche Farbe haben, wie die Säure. Antibenzyloxim ist farblos und ebenso seine Salze mit obigen Metallen. Isatinoxim,  , ist gelb. Die gleiche Farbe besitzen seine Salze mit farblosen Metallen und seine Ester. Solche Salze und Derivate nennt Hantzsch „monochrom“.

Es gibt indessen Ausnahmen von der Erfahrung, daß Säuren mit farblosen Metallen farblose oder einfarbige Salze geben. Aus Violursäure,  , Monomethyl und Dimethyl-

[1]) Siehe früher. — [2]) Ber. 42, 967 (1909).

violursäure, $CO\langle^{N(CH_3)-CO}_{N(CH_3)-CO}\rangle C=NOH$, Diphenylviolursäure, aus p-Bromphenyloximinooxazolon [1]),



u. a. entstehen außer farblosen, gelbe, rote, blaue, grüne und violette Salze in großer Mannigfaltigkeit. Ähnlich ist es nach Hantzschs Ansicht [2]) mit verschiedenfarbigen Modifikationen gewisser Pyridin- und Chinolinsalze und deren Jodmethylaten von N-Methylphenylacridoniumsalzen usw., auf die wir später zu sprechen kommen.

Frisch gefälltes Silberviolurat z. B. ist fast farblos. Allmählich verwandelt es sich in der Fällungsflüssigkeit zuerst in ein apfelgrünes, noch amorphes und dann in ein kristallinisches schwarzbraunes Salz. Läßt man frisch gefälltes, farbloses Salz trocknen, so färbt es sich schmutzig rosa. Das Licht ist nicht die Ursache dieser Veränderung.

Kristallisiert man die blau gefärbten Kalium-, Rubidium- und Cäsiumviolurate aus heißem Wasser um, so scheiden sich beim Erkalten neben blauen auch rote Salze ab. Bläst man die blauen Salze mit Wasserdampf an, so werden sie völlig in die roten verwandelt. Diese andersfarbigen Salze bleiben in völlig trockenem Zustande unverändert, an feuchter Luft wandeln sie sich wieder in die blauen um. Wir haben es hier mit der Erscheinung der „Polychromie“ zu tun, und wenn Salze von Säuren mit verschiedenen farblosen Metallen in allen Farben vorkommen können, spricht man von einer „Pantochromie“ desselben. Die Beständigkeit dieser verschieden gefärbten Salzmodifikationen wechselt sehr. Vermutlich hat jedes Salz von bestimmter Farbe auch sein bestimmtes Existenzgebiet und ist außerhalb desselben metastabil bzw. labil. In festem, trockenem Zustande ist die Umwandlungsgeschwindigkeit gering, doch verursachen schon Spuren von Lösungsmitteln (wie es scheint katalytisch) Umwandlung.

---

[1]) Ber. **42**, 969 (1909). — [2]) Ber. **44**, 1783, 3290 (1911).

Wie hier, so beobachtet man auch in anderen Fällen folgende Erscheinung: Unter gewissen Versuchsbedingungen, z. B. bei der Ausscheidung aus Lösungen, entsteht fast immer ein einziges Salz von bestimmter Farbe. Bisweilen wandelt sich dieses Salz in ein solches von anderer Farbe um. Noch häufiger treten solche Farbenwechsel bei Änderungen der Temperatur, der Lösungsmittel, zuweilen auch durch geringe Mengen von Fremdkörpern, die wie Katalysatoren wirken, auf. Diesen Farbenwechsel eines und desselben Salzes nennt Hantzsch „Chromotropie“ [1]); ein in verschiedenfarbigen Modifikationen existierendes Salz nennt er „variochrom“.

Besonders geneigt zur Variochromie sind die Silber- und nach diesen die Kaliumsalze. Dabei fand Hantzsch, daß ein und dasselbe Oximidoketon primär als gesonderte Type außer den farblosen gelbe, rote und blaue Salze bildet und daß daraus sekundär andersfarbige Mischsalze entstehen.

Es fragt sich nun, auf welche Ursachen diese Erscheinungen zurückzuführen sind. Man könnte vermuten, daß die Farbenänderungen durch Addition oder sonstige Einwirkung des Lösungsmittels bewirkt werden. Das ist aber sehr häufig nicht der Fall. Die Umwandlungen gehen meist ohne Gewichtsänderungen vor sich, und die Lösungsmittel verschieben höchstens die Stabilitätsverhältnisse der farbigen Salze. Assoziation vermag günstigstenfalls untergeordnet die Farbe zu verändern, einfache elektrolytische Dissoziation ist nicht von Einfluß. An verschiedener Molekulargröße (Polymerie) kann es auch nicht liegen, denn die variochromen Salze sind in Lösungen monomolekular und darum isomer. Polymorphie, die übrigens nach Focks Ansicht [2]) durch chemische Verschiedenheit nur Isomerie bedingen kann, ist nach Hantzschs Meinung hier höchst unwahrscheinlich [3]).

Alle diese verschiedenfarbigen Salze geben meist identische Umsetzungsprodukte. Bisweilen beobachteten Hantzsch und Schüler qualitative Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit,

---

[1]) Mit Polychromie und Pantochromie bezeichnet Hantzsch die Erscheinung, daß Salze von Säuren, wie Violursäuren mit farblosen Metallen, in mehreren oder in allen Farben auftreten. Chromotropie liegt vor, wenn ein und dasselbe Salz in zwei oder mehr verschiedenfarbigen Formen von verschiedener Stabilität auftreten kann. Ber. **43**, 45 (1910). — [2]) Ber. **44**, 84, Anm. — [3]) Ebend., S. 84 (1911).

und zwar stets in dem Sinne, daß die Salze von dunklerer Farbe reaktionsfähiger sind als die isomeren von hellerer Farbe.

A. Hantzsch hat besonders das optische Verhalten der polychromen Alkalisalze von α-Oximidoketonen in indifferenten Lösungsmitteln eingehend studiert und kam dabei zu folgenden Resultaten[1]):

1. „Alle polychromen Salzlösungen enthalten monomolekulare, also isomere (und nicht polymere) Salze.

2. Die Lösungsfarbe vertieft sich von Gelb nach Orange über Rot und Violett zu Blau mit der Zunahme der positiven Natur der (Alkali-)Metalle in der bekannten Reihenfolge Li, Na, K, Rb, Cs, NR_4 und mit der der Lösungsmittel vom Phenol über Chloroform, Essigester usw. bis zum Aceton und schließlich bis zum Pyridin.

3. Die schwachfarbigen (gelben) Salzlösungen stehen zufolge ihrer Absorptionskurven den fast nur allgemein und nur im Ultraviolett absorbierenden Lösungen der freien Oximidoketone und indifferenten Medien, sowie ihren strukturell unveränderlichen Alkyl- und Acylderivaten am nächsten; die stärkst farbigen blauen Salzlösungen von stark selektiver Absorption stehen optisch den Lösungen der blauen aliphatischen Nitrosokörper sehr nahe; letztere enthalten also Nitrosoenolsalze.

4. Zwischen den blauen Nitrosoenolsalzlösungen und den fast farblosen Oximidoketonlösungen stehen alle andersfarbigen Lösungen; und zwar entspricht der Farbveränderung

blau–violett–rot–orange–gelb

eine ganz analoge Veränderung der Absorptionskurven: Das Nitrosoband wird immer kleiner und immer weiter nach der ultravioletten Seite des Spektrums hin verschoben und verschwindet endlich in gewissen gelben Lösungen vollständig; doch unterscheiden sich derartige Lösungen dann immer noch von denen der freien Oximidoketone und ihrer Alkyl- und Acylderivate durch das Vorhandensein eines starken ultravioletten Bandes, das sich bei letzteren nicht oder nur sehr schwach zeigt.

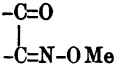
5. Diesen Zwischenlagen der Absorptionskurven entsprechend können die Zwischenfarben der orangen, roten und violetten Salzlösungen tatsächlich auch als Mischfarben hergestellt werden, daß

[1]) Ber. **43**, 82 (1910).

also hier, wie übrigens auch in anderen Fällen, die Mischfarbe zwischen Gelb und Blau nicht als Grün, sondern als Rot empfunden wird."

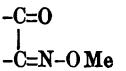
Farblose Salzlösungen lassen sich aus den wenig zahlreichen festen, farblosen, echten Oximidoketonsalzen nicht herstellen. Diese werden also durch Auflösung mehr oder minder im Sinne der Nitrosoenolsalze verändert.

Hantzsch ist also auf Grund seiner optischen Untersuchungen der Ansicht, daß die Farbigkeit dieser verschiedenen isomeren Salze mit Änderungen in der Konstitution des Salzes verknüpft sind. Zunächst kann man vermuten, daß diese Farbänderungen auf einem Bindungswechsel [1]) oder auf einer Umlagerung der Atome beruhen. Dafür spricht vor allem die Beobachtung, daß man bei einfachen Oximsalzen, =C=N–OMe, bisher nie Polychromie nachweisen konnte. Sie tritt vielmehr stets nur bei Oximidoketonsalzen auf, also bei Verbindungen, die neben der Oxim- noch eine Ketongruppe

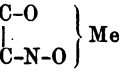


im Molekül enthalten und bei denen somit, wie bei den Nitrophenolen und Dinitrokörpern, Umlagerungen möglich sind.

Wenn man den farblosen Salzen der Oximidoketone die Konstitution der farblosen Oximidoketone, also



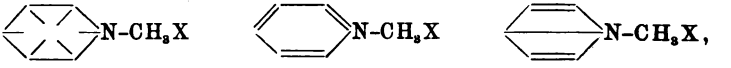
zuerteilt, so kämen für die farbigen Salze Strukturmöglichkeiten in Betracht, die, implicite in der allgemeinen Form:



enthalten sind.

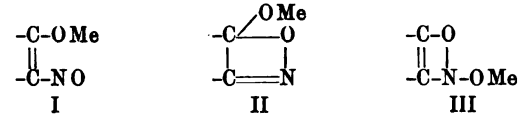
---

[1]) Wenn bei der gegenseitigen Umwandlung von Isomeren die Atome in ihrer Lage bleiben und nur die Bindungen, welche die Atome verknüpfen, sich ändern, so spricht man von Allodesmie. Folgende Formeln geben Beispiele von Allodesmie:



siehe Ber. **44**, 1803 (1911).

Das wären besonders:



I II III

Den blauen Salzen würde man dann die Formel I mit der Nitrosogruppe zuerteilen, II den roten, III den gelben Salzen. Da alle diese Salze indessen fast gleiches chemisches Verhalten zeigen, so ist diese Art von Strukturisomerie unwahrscheinlich. Stereoisomerie, die, wie wir sehen werden, zuweilen Farbverschiedenheit bedingen kann, dürfte nach Hantzsch die Polychromie der Oximidoketonsalze nicht verursachen.

Analog ist es nach Hantzschs Ansicht, bei den chromoisomeren Ammoniumsalzen der Pyridin-Chinolin- und Akridinreihe. Auch hier bringt Hantzsch Gründe dafür, daß die üblichen Struktur- und Stereoisomerien zur Erklärung der Erscheinungen unzureichend sind.

Dagegen sucht Hantzsch die Farbenverschiedenheit auf das Vorhandensein und die verschiedene Betätigung von Nebenvalenzen zurückzuführen, die gewissen Atomen des ungesättigten chromophoren Komplexes, nicht aber den Atomen der farblosen Metalle eigen sind[1]).

Bekanntlich nimmt A. Werner[2]) in seinem theoretischen System Haupt- und Nebenvalenzen an. Die Hauptvalenzen (durch ausgezogene Linien bezeichnet) entsprechen unseren gewöhnlichen Valenzen. Sie verketten Atome und Radikale in den gewöhnlichen chemischen Verbindungen. Die Nebenvalenzen (durch punktierte Linien gekennzeichnet) sind Restaffinitäten, die Werner in manchen chemischen Verbindungen annimmt, weil sie andere chemische Verbindungen zu addieren vermögen.

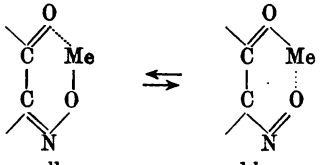
Nun gibt es eine Reihe intensiv farbiger Verbindungen, die durch Addition farbloser und schwach farbiger Verbindungen entstehen. Die bekanntesten sind die oben besprochenen Chinhydrone, die sich aus den farblosen Hydrochinonen und den gelben Chinonen durch Addition bilden. Sie besitzen eine viel intensivere Farbe als ihre Bestandteile. — Ähnlich stark farbige Verbindungen entstehen durch Addition von Aminen an Chinone, ferner von aro-

[1]) Ber. 44, 1803 (1911). — [2]) Siehe in Kap. „A. Werners Theorie."

matischen Polynitrokörpern mit aromatischen Basen und Kohlenwasserstoffen. Da sich hier, wie gesagt, die Moleküle einfach addieren, so vermutet Werner[1]), daß sie durch Nebenvalenzen vereinigt werden. Nachdem schon Hantzsch die Bildung farbiger Additionsprodukte beim Nitrohydrochinonäther[2]) und Polynitrobenzolen[3]) auf Nebenvalenzbindung zurückgeführt hatte, beschäftigt sich A. Werner zusammenfassender mit dieser Frage[4]). Seine Untersuchung ergab, daß eine Nitrogruppe es sein muß, welche die die Farbe bedingenden Nebenvalenzen besitzt. In den aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen aber müssen die ungesättigten Kohlenstoffatome Nebenvalenzen besitzen, denn die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe bilden keine farbigen Additionsprodukte mit Nitrokörpern. So kam A. Werner zu dem Resultat, daß allgemein Farbenerscheinungen auftreten, wenn Nebenvalenzen an der Nitrogruppe abgesättigt werden[5]).

Da es sich hier um Metallsalze handelt, sind die Anschauungen zu berücksichtigen, die A. Werner über Nebenvalenzen bei Metallen entwickelt hat[6]) und die inzwischen von H. Ley[7]), Tschugaeff[8]) und G. Bruni angewendet worden sind.

Auf Grund dieser Annahmen kam Hantzsch zuerst zu folgenden Formeln mit Nebenvalenzen für die isomeren Chromosalze:



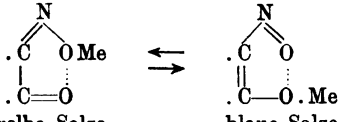
gelbe blaue
isomere Chromosalze

Indessen stieß diese Annahme, daß auch die Metalle der polychromen Salze Nebenvalenzen bei der Bildung dieser farbigen Isomeren betätigen, auf Schwierigkeiten. Einesteils mußte bei der Ionisation des Salzes eine viel stärkere Farbenänderung eintreten, als sie wirklich eintritt. Andererseits mußte man auch bei den

---

[1]) Ber. **42**, 4324 (1909). — [2]) Ber. **40**, 1570 (1907). — [3]) Ber. **42**, 1212 (1908). — [4]) Ber. **42**, 4324 (1909); siehe auch A. Werner: „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie", S. 241. — [5]) Ber. **42**, 4327 (1909). — [6]) Ebend. — [7]) Farbe u. Konstitut. b. organ. Verbb. — [8]) A. a. O.

Alkylen annehmen, daß sie Nebenvalenzen betätigen, denn die Ester der Oximidoketone sind auch farbig. Solche Annahmen führen aber nach Hantzsch zu Widersprüchen. Um sie zu vermeiden, läßt Hantzsch die Annahme fallen, daß die Metalle (und Alkyle) bei der Isomerie der farbigen Oximidoketone Nebenvalenzen betätigen und entwickelt folgende Anschauung, die nach seiner Ansicht zwar nicht einwandsfrei ist, aber bis jetzt die Verhältnisse noch am besten erklärt. Danach vereinigen sich die beiden (negativen) Sauerstoffatome der Oximidoketonanionen an der Bindungsstelle der positiven Metalle durch Haupt- und Nebenvalenz in der folgenden Weise:



gelbe Salze — blaue Salze

Indem diese beiden Salze sich mischen, entstehen die andersfarbigen Salze. Überwiegt dabei die gelbe Form, so entstehen orange, überwiegt die blaue, so bilden sich violette Salze. Mischen sich beide Modifikationen in gleichen Verhältnissen, so entstehen rote Salze.

Diese Art von Isomerie, die auf verschiedener Betätigung von Nebenvalenzen beruht, nennt A. Werner „Valenzisomerie“.

Auch beim Studium der chromoisomeren Ammoniumsalze der Pyridin-Chinolin- und besonders der Akridinreihe kommt Hantzsch nach der Diskussion der anderen Möglichkeiten[1]) zu dem Resultat, daß ihre Isomerie durch verschiedene Betätigung von Nebenvalenzen bedingt wird, daß sie einen Fall von Valenzisomerie darstellen.

Schon lange hat man bei gewissen Pyridin- und Chinolinsalzen, $C_5H_5N.HX$ und $C_{10}H_7N.HX$, sowie deren Jodmethylaten, $C_5H_5NCH_3X$ und $C_{10}H_7NCH_3X$, verschiedenfarbige Modifikationen gefunden[2]). In der Pyridinreihe gibt es farblose und gelbe, in der Chinolinreihe fast farblose und dunkelgelbe bis orange Modifikationen. Neuerdings entdeckten Hantzsch und

---

[1]) Ber. **44**, 1801—1803. — [2]) Claus und H. Decker, Journ. f. prakt. Chem. **39**, 305 (1889); H. Decker, Ber. **37**, 2939 (1904); Journ. f. prakt. Chem. **79**, 342 (1909).

H. Leupold[1]) polychrome Salze des Phenyls und N-Methylphenylakridoniums, $C_6H_5.C\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}N.CH_3$ mit farblosen Anionen, die in Modifikationen von fast allen Farben erhalten werden können.

Die Polychromie zeigt sich bei diesen Salzen im festen Zustand wie in Lösungen. Hantzsch und Schüler haben diese Verhältnisse optisch besonders bei den Akridoniumsalzen studiert. Auf Grund eingehender quantitativer Untersuchungen kommt er zu dem Resultat[2]), daß „alle Akridoniumsalze im gelösten und wohl auch im festen Zustande als Isomeriegleichgewichte der gelben, grünen und roten Salze aufzufassen sind, die nur in gewissen Grenzfällen fast vollständig auf die Seite einer dieser drei Chromoisomeren verschoben sind".

Nach A. Hantzsch ist die Isomerie dieser verschiedenfarbigen Ammoniumsalze dadurch bedingt, daß von den vier am Stickstoff sitzenden Gruppen eine andersartig (schwächer) gebunden ist als die drei übrigen. An dieser andersartig gebundenen Gruppe sitzt nun der Säurerest. Dieser Gedanke läßt sich durch A. Werners Ansicht über die Konstitution der Ammoniumsalze sehr anschaulich zum Ausdruck bringen. Nach Werners Theorie ist z. B. im Salmiak der Stickstoff des Ammoniaks durch Nebenvalenz mit dem Wasserstoff der Salzsäure vereinigt:

$$H_3N\cdots H\text{-}Cl.$$

Analog ist es bei den Ammoniumsalzen. Hat man nun Salze der Formel: $RRRR_1NX$, wobei X ein Säurerest ist, so sind zwei Isomere:

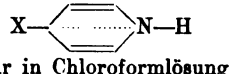
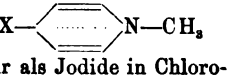
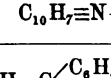
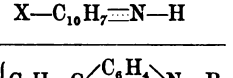
$$RRRN\cdots R_1\text{-}X \quad \text{und} \quad RRR_1N\cdots R\text{-}X$$

denkbar. Ist der eine Rest R oder R_1 noch zu tautomeren Umlagerungen befähigt (z. B. ein Ring, der benzoid und chinoid reagieren kann), so mehren sich die im Sinne der obigen Formeln möglichen Isomeren.

Nach einer Beweisführung, die zum Teil auf Wahrscheinlichkeitsgründen beruht[3]), kommt Hantzsch zu den folgenden Formeln für die farbigen Ammoniumsalze der Pyridin-, Chinolin- und Akridinreihe:

---

[1]) Ber. **42**, 68 (1909). — [2]) Ber. **44**, 1799 (1911). — [3]) Ber. **44**, 1805 (1911).

	Benzoid, farblos, optisch normal	Chinoid, gelb, optisch abnorm
Pyridoniumsalze, C_5H_5NHX	ausschließlich bekannt	 nur in Chloroformlösung des Jodids beständig
Alkylpyridoniumsalze, $C_5H_5NCH_3X$	stabil	 nur als Jodide in Chloroformlösung beständig
Chinolin und Isochinolinsalze	$C_{10}H_7{\equiv}N\cdots H—X$	$X—C_{10}H_7{=}N—H$
Phenylakridonium- und Methylphenylakridoniumsalze	 gelb	 rote und grüne Salze

Die andersfarbigen Akridoniumsalze sind Mischsalze. In Lösungen entstehen Lösungsgleichgewichte. Über die Leichtigkeit, mit der die verschiedenen Salzgruppen in andere Chromoisomere übergehen, fand Hantzsch folgende Gesetzmäßigkeit[1]): „Der benzolähnlich feste Pyridinring mit geringer Restaffinität bevorzugt die pyridinähnlich absorbierenden sogenannten benzoiden Salze; der lockere Akridinring mit stärkerer Restaffinität die stärker farbigen, auch optisch nicht akridinähnlichen, sondern viel stärker selektiv absorbierenden sogenannten chinoiden Salze.“

Es sei indessen hier betont, daß diese Erklärungsversuche noch im Stadium der Entwickelung begriffen sind. Die Ansichten über die zweckmäßigste Erklärung dieser farbigen Salze sind noch strittig und können sich täglich ändern.

Über H. Kauffmanns Erklärung der Chromoisomerie siehe dessen Valenzlehre, S. 512 ff.

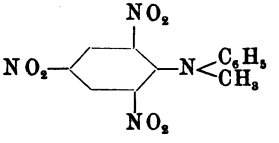
Außer der Chromoisomerie beschreibt Hantzsch noch eine andere, die ihr chemisch ähnlich, optisch aber entgegengesetzt ist. Diese Isomerie nennt er homochrome Isomerie oder kurz „Homochromisomerie“[2]). Chromoisomere unterscheiden sich chemisch kaum oder sehr wenig, wohl aber optisch durch verschiedene Farbe und verschiedene Lichtabsorption. Homochromisomere haben gleiche Farbe, fast gleiche, bisweilen sogar identische Absorptionsspektren

[1]) Ber. **44**, 1809 (1911). — [2]) Ber. **43**, 1651 (1910).

und Molekularextinktionen sowie gleiche Molekularrefraktionen. Homochromisomere sind sich auch chemisch sehr ähnlich und sind bisweilen nur durch die Löslichkeit, Schmelzpunkt usw. charakterisierbar. Auch sie zeigen in Lösungen gleiches Molekulargewicht und können aus diesen Lösungen unverändert wieder erhalten werden.

Als Homochromisomere sieht Hantzsch stereoisomere Chinonoxime, Nitraniline an und vermutet, daß auch andere stereoisomere Oxime und farbige Salze von Dinitrokörpern diese Isomerie zeigen.

Am deutlichsten ist die Homochromisomerie ausgebildet beim Methylphenylpikramid:



Es entsteht aus Pikrylchlorid und Methylanilin und ist von dunkelroter Farbe. Je nachdem man nun bei der Darstellung Alkohol oder Benzol als Verdünnungsmittel anwendet, entstehen ein niedriger schmelzendes (α-) oder ein höher schmelzendes (β-) Isomeres. Das α-Isomere wird aus alkoholischer Lösung erhalten, schmilzt bei 108° und kristallisiert auch aus Methylalkohol, Eisessig, Äther, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Pyridin in dunkelroten Prismen. Das β-Isomere (aus Benzollösung entstehend) hat einen Schmelzpunkt von 128 bis 129° und kristallisiert ohne Veränderung aus Benzol, Pyridin und Schwefelkohlenstoff.

Beide Homochromisomere sind monomolekular. Das α-Isomere geht beim Umkristallisieren aus Benzol, sowie durch Erhitzen auf 100° glatt und ohne Gewichtsänderung in das β-Isomere über. Das β-Isomere verwandelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur glatt und ohne Gewichtsänderung in das α-Isomere, ebenso beim Umkristallisieren aus Aceton[1]), aber auch aus Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

Beide Isomere geben im Ultraviolett identische Absorptionsspektren. Die Molekularextinktionen sind innerhalb der Versuchsfehler in den gleichen Medien identisch, die Molekularrefraktionen zeigen nur geringe Verschiedenheiten. Biilmann[2]), der Hantzschs

[1]) Ber. **44**, 835 (1911). — [2]) Ber. **43**, 834, 1651, 3153 (1910); siehe dazu Hantzsch, Ber. **44**, 2001 (1911).

experimentelle Resultate größtenteils bestätigte, fand noch, daß diese α- und β-Isomeren durch Schmelzen und Impfen ineinander verwandelt werden können. Er schloß daraus, daß hier keine neue Art von Isomerie, sondern daß Polymorphie vorliegt. In einer neuen Arbeit kommt aber Hantzsch[1]) zu der Ansicht, daß die beiden Methylphenylpikramide nicht polymorph, sondern isomer sind. Eine Erklärung der Homochromisomerie auf den bisherigen Grundlagen ist zurzeit nicht möglich.

Kurz sei auch noch auf eine physikalische Erklärung der Absorptionserscheinungen hingewiesen, die in der Hauptsache von J. Stark herrührt.

Die Forschungen auf dem Gebiete der Kathodenstrahlen und der Radioaktivität haben zu der Annahme geführt, daß sich das chemische Elementaratom restlos aus positiven und negativen elektrischen Elementarquanten zusammensetzt.

Stark nimmt, wie wir später eingehender ausführen werden, an, daß auf der Oberfläche eines chemischen Atoms ausgedehnte, positiv geladene Sphären sich befinden und daß darüber punktartig negative Elektronen angeordnet sind, die man sich an ganz bestimmten Stellen der positiven Sphäre zu denken hat. Diese an der Oberfläche liegenden Elektronen spielen nun die Rolle, die wir sonst den Valenzen zuerteilen. Sie vermitteln durch Kraftlinien, die von ihnen ausgehen, die Vereinigung mehrerer Atome zu chemischen Verbindungen. Stark nennt sie deshalb Valenzelektronen. Mit Rücksicht auf das spektrale Verhalten chemischer Verbindungen unterscheidet Stark verschiedene Arten von Valenzelektronen: ungesättigte, gesättigte und gelockerte.

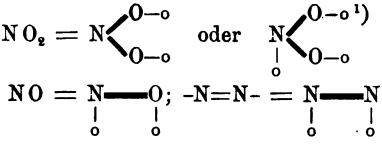
Wenn ein Valenzelektron nur an das ihm zugehörige Atom gebunden ist, nennt man es „ungesättigt“. Ist das Valenzelektron durch seine Kraftlinien teilweise auch an ein anderes Atom geheftet, so heißt es „gesättigt“. Nun kann es aber vorkommen, daß ein Valenzelektron zwar nur an sein eigenes Atom gekettet ist, daß es aber durch den Einfluß benachbarter Valenzelektronen von seiner ihm sonst zukommenden Stelle auf dem Atom weggedrängt wird. Solche Elektronen nennt Stark „gelockerte“ Valenzelektronen, sie kommen nur bei mehrwertigen Atomen vor.

---

[1]) Ber. 44, 2007 (1911).

Die Valenzelektronen sind nun nach Starks Ansicht die Zentren der Lichtemission und -Absorption in den Bandenspektren. Wird ein Valenzelektron teilweise aus einem positiven Atomrest losgelöst und wieder angelagert, so wird kinetische Energie der Elektronen in elektromagnetische Strahlungsenergie verwandelt.

Aus Berechnungen, die hier nicht wiedergegeben werden können, ergibt es sich, daß die ungesättigten Valenzelektronen im unzugänglichen Ultraviolett liegen, die gesättigten dagegen im Ultrarot. Bei den gelockerten Valenzelektronen ergab aber die Berechnung, daß die Bandenspektra, die sie erzeugen, vermutlich unterhalb 0,0007 mm liegen. Benzol muß deshalb gelockerte Valenzelektronen am Kohlenstoff haben und ebenso haben die Chromophore gelockerte Valenzelektronen (sie seien mit kleinen Kreisen bezeichnet) an ihren Atomen, z. B.



Durch Substitution solcher Gruppen im Benzolkern oder durch direkte Vereinigung mehrerer Chromophore wird nun die Lockerung der Valenzelektronen verändert, und wenn sie vergrößert wird, erfolgt spektralanalytisch eine Verschiebung der selektiven Absorption nach Rot. Damit ist auf dem Prinzip der alten Chromophortheorie eine Erklärung der Absorptionserscheinungen mit der Elektronentheorie gegeben [2]).

Wie hier, so mehren sich auch bei anderen Körpern die Isomeriefälle, die nicht mehr mit Hilfe unserer Struktur- und stereochemischen Formeln erklärt werden können. H. Stobbe [3]) fand z. B. beim m-Nitrobenzaldesoxybenzoin,

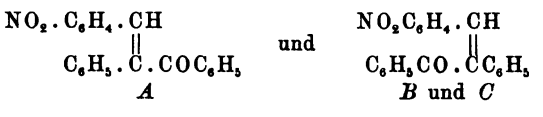
$$NO_2 . C_6H_4 . CH = C(C_6H_5) . COC_6H_5,$$

drei gelb gefärbte Isomere von einfacher Molekulargröße. Wir wollen sie mit *A*, *B* und *C* bezeichnen. *A* schmilzt am niedrigsten und unterscheidet sich wesentlich von *B* und *C*. Es gibt zwar dieselben Derivate wie *B* und *C*, aber mit größerer Ge-

---

[1]) Die dicken Striche bezeichnen die normalen Bindungen, –o die gelockerten Valenzelektronen. Siehe Ley, S. 75. — [2]) Vgl. Genaueres H. Ley, Farbe und Konstitution, S. 68 ff. — [3]) Lieb. Ann. **374**, 260 (1910); siehe dort und Ber. **44**, 1481 (1911), auch andere Fälle.

schwindigkeit. Seine Lösungen sind optisch, z. B. in bezug auf die Lichtabsorption verschieden von *B* und *C*. Kurz, das ganze chemische und physikalische Verhalten von *A* läßt keinen Zweifel darüber, daß es chemisch isomer mit *B* und *C* ist: Sein Molekül ist in bezug auf die Anordnung der Atome verschieden von *B* und *C*, und vermutlich liegt hier Stereoisomerie im Sinne der Formeln:



vor.

Viel feiner ist der Unterschied zwischen *B* und *C*. Sie können entweder ebenfalls noch feiner chemisch isomer sein, so daß man, ähnlich wie bei den farbigen Körpern, die Nebenvalenzwirkung, Valenzzersplitterung usw. zur Erklärung heranziehen muß. Oder sie können dimorph sein. Mit anderen Worten: Entweder sind die Atome in den Molekülen von *A* und *B* verschieden angeordnet, doch so, daß die eine Anordnung sich überaus leicht in die andere umlagert, z. B. beim Lösen in Lösungsmitteln, beim Schmelzen, Impfen usw. Oder die Atome sind in den Molekülen von *A* und *B* ganz gleich angeordnet, aber die identischen Moleküle lagern sich zu ungleichen Kristallen zusammen.

Um zu entscheiden, ob in solchen Fällen (wie bei *B* und *C*) Isomerie oder Polymorphie (Dimorphie) vorliegt, muß man festzustellen suchen, ob die in Kristallform usw. verschiedenen Individuen auch verschieden bleiben, wenn man sie in den flüssigen (gelösten oder geschmolzenen) oder, wenn möglich, dampfförmigen Zustand überführt.

Zeigt es sich, daß Lösungen oder Schmelzflüsse solcher Körper deutliche Verschiedenheiten in bezug auf Lichtabsorption (Farbigkeit), Refraktion, Viskosität, thermische Nachwirkungen usw. zeigen, so hat man Isomerie (Tautomerie, Gleichgewichts-, Motoisomerie usw.). Sind aber Lösungen und Schmelzflüsse unmittelbar nach der Bereitung und später identisch, so kann auch Polymorphie vorliegen.

Nun gehen die m-Nitrobenzaldesoxybenzoine *B* und *C* mit gleicher oder angenähert gleicher Geschwindigkeit in dieselben Derivate über, ihre Lösungen erwiesen sich unter den bisher gewählten Bedingungen identisch, so daß es zuerst den Anschein

hatte, als wären bei *B* und *C* identische Moleküle zu ungleichen Kristallen angeordnet, als läge also Dimorphie vor. Doch fand Stobbe bei nicht absichtlich geimpften Lösungen und bei Schmelzflüssen von *B* und *C* kleine Unterschiede, so daß es nicht ausgeschlossen ist, daß die Moleküle doch ungleich sind und daß Isomerie vorliegt. Man muß dann annehmen, daß sich Moleküle dieser Individuen beim Lösen und Schmelzen mit so großer Geschwindigkeit ineinander umlagern, daß eine Verschiedenheit nur in ganz geringem Maße nachweisbar ist. Man muß in solchen Fällen Lösungen und Schmelzflüsse sofort nach der Auflösung bzw. Schmelzung prüfen, weil es Fälle gibt, wo die Unterschiede in diesen Zuständen schon nach kurzer Zeit verschwinden.

Durch die Schwierigkeiten solcher Untersuchungen kommt es, daß manche Forscher gewisse Verbindungen als polymorph ansprechen, während andere sie für Isomere halten. Ein Beispiel hierfür bieten die Zimtsäuren. Allgemein anerkannt sind folgende isomeren Zimtsäuren: 1. gewöhnliche Zimtsäure vom Schmelzpunkt 133° C (auch Storaxzimtsäure genannt). 2. Die Allozimtsäure Liebermanns vom Schmelzpunkt 68°. 3. Liebermanns Isozimtsäure (Schmelzpunkt = 58°). 4. Erlenmeyer sen. Isozimtsäure (Schmelzpunkt = 42°).

Von diesen sind Allo- und Isozimtsäuren ziemlich nahe miteinander verwandt, und E. Biilmann[1]) sprach sie 1909 als trimorphe Modifikationen eines und desselben chemischen Individuums an. Nach seiner Ansicht haben alle drei gleiche Konstitution und Konfiguration, nämlich die der cis-Zimtsäure:

$$\begin{matrix} HC\text{-}C_6H_5 \\ \| \\ HC\text{-}COOH \end{matrix}$$

während der gewöhnlichen oder Storaxzimtsäure die trans-Konfiguration:

$$\begin{matrix} HC.C_6H_5 \\ \| \\ HOOCCH \end{matrix}$$

zukommt.

In der Tat haben Allo- und Isozimtsäuren, wie Wilh. Ostwald und Bjerrum fanden, gleiche Leitfähigkeitskonstante. H. Stobbe und F. Reuss[2]) zeigten, daß im Intervall von 50° Allo- und Isozimtsäuren auch gleiche Lichtrefraktion haben. Doch

[1]) Ber. **42**, 182, 1443 (1909); **43**, 568 (1910). — [2]) Ber. **44**, 2735 (1911).

konstatierte H. Stobbe[1]) bei sehr eingehenden Studien der gegenseitigen Umwandlung dieser Säuren beim Schmelzen usw., daß zwar die beiden Isozimtsäuren sich sehr nahe stehen, daß aber die Allosäure ihnen gegenüber doch eine Sonderstellung einnimmt. Die Schmelzflüsse der Allosäure einerseits und der Isosäuren andererseits sind nämlich nicht unter allen Umständen und zu allen Zeiten gleich und auch optische Identität ist nicht immer vorhanden. So kommt Stobbe zu dem Schluß, daß Allozimtsäure und Isozimtsäuren nicht trimorph sind, sondern „daß hier zwei chemisch verschiedene isomere Säuren vorliegen, die monomorphe Allozimtsäure (Schmelzpunkt 68°) und die dimorphe Isozimtsäure (Schmelzpunkte 58 und 42°). Mit diesem Zwitterschlusse scheint mir der derzeitige Stand der Allo- und Isozimtsäurefrage, auch unter Berücksichtigung aller übrigen von anderen Seiten gewonnenen Ergebnisse, am besten charakterisiert zu sein“[2]). Die endgültige Entscheidung muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Wie hier, so können mit der Verfeinerung der Methoden und Apparate manche Individuen, die lange Zeit für polymorph galten, als isomer erwiesen werden. Ein Beispiel hierfür bietet das Benzophenon. Man hat es in zwei Modifikationen erhalten, einer stabilen vom Schmelzpunkt 48 bis 48,5° und einer labilen, die bei 26 bis 26,5° schmilzt. Lange galten beide als allotrope Modifikationen, bis K. Schaum[3]) in Gemeinschaft mit Schaching nachwies, daß die Schmelzflüsse der beiden Modifikationen in Refraktion und Viskosität sicher nachweisbare, wenn auch kleine Unterschiede, zeigen. Analog ist es beim p-Tolylphenylketon, und daraus folgt, daß die zwei Formen dieser Ketone wahre chemische Isomere sind.

Theorie der Indikatoren.

In der Zeit des Ausbaues der Ionentheorie hatte Wilh. Ostwald[4]) seine bekannte Untersuchung über die Farbe der Ionen ausgeführt. Danach besitzt ein Ion eine besondere, für es charakteristische Lichtabsorption. Im Anschluß daran stellte Ostwald[5]) eine neue Theorie der Indikatoren auf. Ein Indikator ist nach ihm ein Farbstoff, der einmal den Charakter einer schwachen

---

[1]) Ber. **44**, 2739 (1911). — [2]) Ebend., S. 2753. — [3]) Chem.-Ztg. **34**, 417 (1910). — [4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **9**, 579 (1892). — [5]) Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie 1894, S. 104.

Säure oder Base hat und dessen Ion andererseits eine andere Farbe hat, als das nicht dissoziierte Molekül. Phenolphtalein z. B. ist in nicht dissoziiertem Zustande farblos, sein organisches Ion besitzt aber eine intensiv rote Farbe. Diese tritt hervor, wenn aus der nicht merklich dissoziierten freien Phenolphtaleinsäure ein leicht dissozierbares Salz entsteht.

Später hat J. Stieglitz[1]) die Ansicht ausgesprochen, daß der Farbenumschlag der Indikatoren nicht auf einer bloßen Spaltung eines undissoziierten Moleküls in Ionen beruhen könne, sondern auf eine intramolekulare Umlagerung zurückzuführen sei. Nach Stieglitz hat das Natriumsalz des Phenolphtaleins die chinoide Konstitution:

$$O{=}C_6H_4{=}C{<}\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4COONa\end{matrix}$$

während dem freien Phenolphtalein eine laktonartige Formel:

$$\begin{matrix}C_6H_4{-}C{<}\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{matrix}\\ |\qquad\quad |\\ CO{-}O\end{matrix}$$

zukommt.

Analog sollte in der roten Lösung der freien Säure des Methylorange eine Verbindung der chinonartigen Konstitution:

$$\underbrace{O.SO_2.C_6H_4.NH.N{=}C_6H_4{=}N(CH_3)_2}$$

in der alkalischen ein wahrer Azokörper, z. B.:

$$NaOSO_2.C_6H_4.N{=}N.C_6H_4N(CH_3)_2.HOH$$

von gelber Farbe vorliegen.

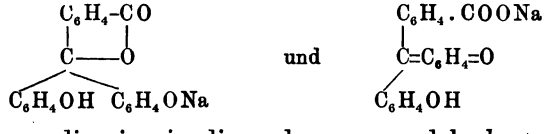
Hantzsch, der schon ähnliche Ansichten ausgesprochen hatte wie Stieglitz, trat dieser Frage näher, nachdem er die Grundlagen seiner Chromo-Isomerie entwickelt hatte: Jedes Auftreten oder jede Veränderung der Körperfarbe bei der Bildung von Salzen (mit farblosen Metallatomen) ist auf intramolekulare Umlagerung zurückzuführen. Die experimentellen Voraussetzungen dieses Satzes treffen in hervorragendem Maße bei den Indikatoren zu. Darum unterwarf Hantzsch alle diejenigen Ansichten über die Indikatoren, welche eine intramolekulare Umlagerung bei den Farbenumschlägen nicht annehmen, einer kritischen Prüfung. Vom Standpunkte des Chemikers

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 112 (1903); siehe auch R. Kremann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **33**, 87 (1903); Bredig, ebend. **34**, 202 (1903), und Veley, Zeitschr. f. phys. Chem. **57**, 148 (1906).

schien ihm die Theorie der Indikatoren auf Grund der Ionisation bereits höchst unwahrscheinlich: „1. weil alle konstitutiv unveränderlichen farblosen Säuren und Salze stets farblose Ionen bilden, und ebenso nur die schon im undissoziierten Zustande farbigen echten Säuren auch farbige Ionen erzeugen, weil also die Körperfarbe unabhängig vom Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von Ionen ist; 2. weil zahlreiche an sich farblose Verbindungen (Dinitroäthan, Nitroform, Violursäure, Äthylnitrolsäure u. a.), welche farbige Salze und Ionen erzeugen, als Pseudosäuren erwiesen worden sind, womit indirekt bereits die Entstehung farbiger Salze auf eine intramolekulare Umlagerung zurückgeführt worden ist“ [1]). Nach Hantzsch beruht deshalb die Entstehung oder Veränderung der Farbe bei den Indikatoren unbedingt auf intramolekularer Umlagerung. Diese wird z. B. durch den Einfluß positiver Metalle hervorgerufen, die eine chromophore (chinoide) negative Atomgruppierung erzeugen. Die Bildung der Ionen ist dann erst ein sekundärer Vorgang und diese Ionen sind gefärbt, weil bereits das undissoziierte Salz, aus dem sie entstehen, farbig ist. In der Tat sind z. B. die Phenolphtaleinsalze im festen (also undissoziierten) Zustande farbig. Die Geschwindigkeit dieser Umlagerungen muß dabei von der Größenordnung der Ionenreaktionen angenommen werden und nur Körper, die diese Eigenschaft haben, sind als Indikatoren brauchbar.

Diese neue Theorie der Indikatoren setzt somit voraus, daß diese Substanzen tautomer reagierende Verbindungen sind. Bewiesen wäre sie offenbar dann, wenn es gelänge, nachzuweisen, daß das Phenolphtalein z. B. zwei Reihen von isomeren Salzen bildet, farbige und farblose, die der laktoiden und chinoiden Formel entsprächen, wie:



und daß man die eine in die andere verwandeln kann.

Das ist bei den Salzen bisher noch nicht gelungen, wohl aber hat man neuerdings isomere Äther des Phenolphtaleins von den erforderlichen Eigenschaften gewonnen.

---

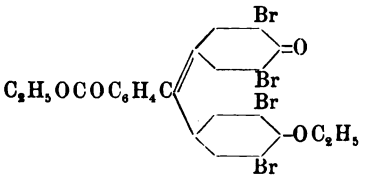
[1]) Ber. **39**, 1090 (1906).

Schon Green und King[1]) erhielten aus dem farblosen Phenolphtalein einen farbigen Methylester, dem sie die Formel:

$$CH_3OCOC_6H_4 . C\lessdot^{C_6H_4=O}_{C_6H_4OH}$$

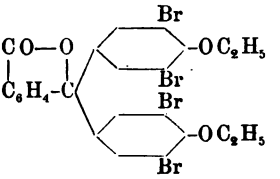
erteilen. H. Meyer[2]) hat dann aber Zweifel an der Existenz dieses Esters geäußert, die bald darauf von Hantzsch und K. H. Meyer[3]) zerstreut wurden, da sie Green und Kings Resultate bestätigten.

R. Meyer und Marx[4]) hatten aus dem Silbersalz des Tetrabromphenolphtaleins nach der Methode von Hantzsch und Gorke mit Jodäthyl einen intensiv gelb gefärbten Diäthylester erhalten, der sich leicht in das farblose Isomere umwandelte. Hier hat man somit zwei Isomere von den geforderten Eigenschaften und Meyer und Marx erteilten ihnen die Formeln laktoider und chinoider Körper:



gelb (chinoid)

und



farblos (laktoid)

Bald zeigten dieselben Forscher[5]), daß auch aus Phenolphtalein zwei den obigen Estern analoge erhalten werden können. Auch hier ist der gelbe, chinoide höchst labil und lagert sich schon beim Umkristallisieren in den farblosen stabilen um.

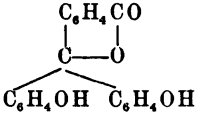
Damit ist die tautomere Natur des Phenolphtaleins sicher erwiesen und der Umlagerungstheorie auch hier eine experimentelle Basis geschaffen. Wie erklärt sich nun aber im Lichte der Umlagerungstheorie das Farbloswerden einer roten Phenolphtaleinlösung durch konzentriertes Alkali? Auf diese Frage erhielten Hantzsch und K. H. Meyer durch ein Experiment Antwort. Bei der Beobachtung der Leitfähigkeit zeigte es sich, daß die Entfärbung einer Phenolphtaleinlösung durch konzentriertes Alkali ein Zeitphänomen ist, daß also auch hier eine Umlagerung des Moleküls erfolgen muß, und zwar aus der chinoiden in die laktoide

[1]) Ber. **39**, 2365 (1906). — [2]) Ber. **40**, 2431 (1907). — [3]) Ebend. S. 3480. — [4]) Ebend., S. 1414. — [5]) Ebend., S. 3603.

Form. Hantzsch formuliert diesen Vorgang nach Baeyer wie folgt:

$$\begin{matrix}NaOCO.C_6H_4\\NaOC_6H_4\end{matrix}\!>\!C\!=\!C_6H_4\!=\!O + NaOH = \begin{matrix}NaOCOC_6H_4\\NaOC_6H_4\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C_6H_4ONa\\OH\end{matrix}$$

Im Sinne der Hantzschschen Theorie ist somit die Wirkung des Phenolphtaleins als Indikater folgendermaßen zu formulieren: dem farblosen Körper kommt die Formel:



zu. In alkalischer Lösung wandelt es sich unter Umlagerung in ein chinoides Salz, z. B.

$$NaOCOC_6H_4.C\!\leqslant\!\begin{matrix}C_6H_4\!=\!O\\C_6H_4ONa\end{matrix}$$

um, das die bekannte rote Farbe hat. Dies rote Salz erleidet dann in wässeriger Lösung elektrolytische Dissoziation.

Die Unzulänglichkeit der Ionentheorie der Indikatoren hat auch schon früher Vorländer dargetan, als er die Farbenveränderungen des Aminoazobenzols studierte[1]). Wenn die intensiv violettrote Farbe der sauren Lösungen des Aminoazobenzols nur auf der Bildung des Ions $C_6H_5.N\!=\!N.C_6H_4NH_3'$ beruht, so sollte auch das Ion des Trimethylammoniumazobenzols:

$$C_6H_5.N\!=\!N.C_6H_4N(CH_3)_3'$$

von ähnlich intensiver Farbe sein. Tatsächlich sind die letzteren Salze aber kaum andersfarbig als Azobenzol. Mit der Ionenbildung allein kann also die Farbe nicht zusammenhängen.

Neuerdings fand denn auch Hantzsch[2]), daß die Salze aus Aminoazobenzolen je nach den Reaktionsbedingungen, der Natur der Säure und Base in zwei leicht ineinander überführbaren, aber doch scharf gesonderten Reihen existieren:

1. Orangefarbige echte Azosalze: $C_6H_5.N\!=\!N.C_6H_4NR_2HX$ (z. B. $C_6H_5.N\!=\!N.C_6H_4N(CH_3)_3X$ mit azobenzolartigem Spektrum).
2. Violette, chinoide Salze $C_6H_5.NH.N.C_6H_4.NR_2X$ (mit chinoidem Bandenspektrum).

---

[1]) Ber. **36**, 1485 (1903); Lieb. Ann. **320**, 116 (1902). — [2]) Bericht der Chem.-Ztg. über die Naturforscherversammlung in Dresden 1907, S. 59 und Ber. **41**, 1187 (1908).

Dadurch ließ sich auch für den Indikator Methylorange (Helianthin) die Frage des Farbenwechsels lösen. Die orangefarbigen Lösungen der Alkalisalze sind echte Azosalze, z. B. $(CH_3)_2N.C_6H_4.N{=}N.C_6H_4.SO_3Na$, die des freien violetten Farbstoffes aber enthalten ein inneres chinoides Salz:

$$(CH_3)_2\overline{N.C_6H_4.N.NH.C_6H_4SO_2O}.$$

Die rote Farbe in sauren, wässerigen Lösungen ist ebenfalls durch chinoide Salze bzw. Ionen bedingt, die, wie durch quantitative optische Messungen ermittelt wurde, sich mit gelben Azosalzen bzw. deren Ionen im Gleichgewicht befinden [1]).

Diese Gleichgewichte zwischen benzoiden und chinoiden Formen einerseits und deren Ionen andererseits sind zum Teil recht kompliziert, aber sie lassen sich durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes befriedigend erklären [2]). Jedenfalls läßt sich der Indikatorenumschlag plausibel erklären, wenn man die chemische Theorie desselben mit dem Massenwirkungsgesetz und der Theorie der elektrolytischen Dissoziation kombiniert. Die Ostwaldsche Ionenfarbentheorie der Indikatoren ist, weil unzureichend, verlassen.

XI.

Fluoreszenz und chemische Konstitution [3]).

Fluoreszierende Stoffe sind solche, welche unter dem Einfluß des Lichtes selbstleuchtend werden. Das Selbstleuchten rührt davon her, daß einfallende Lichtstrahlen in solche von anderer Wellenlänge umgewandelt werden. Die Erscheinung der Fluoreszenz ist an keinen bestimmten Aggregatzustand gebunden: Sowohl feste als auch flüssige und gasförmige Stoffe (z. B. Jod-, Natriumdampf) zeigen Fluoreszenz.

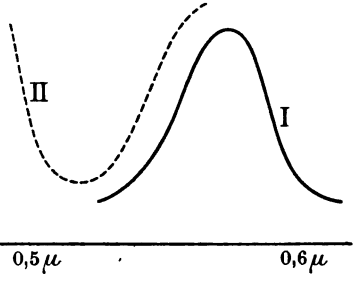
Für die Fluoreszenzerscheinungen gilt vor allem ein wichtiges physikalisches Gesetz: Jeder die Fluoreszenz erregende

---

[1]) Vgl. ähnliche Ansichten bei J. Th. Hewitt und H. O. Mitschell, Farbe und Konstitution von Azokörpern, Journ. chem. Soc. 89, 13, 17 (1906); 91, 1251 (1907). — [2]) Siehe A. Thiel, „Der Stand der Indikatorenfrage". Sammlung chem. u. techn. Vorträge, Bd. 16, S. 75 ff. — [3]) H. Kauffmann, „Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution". Stuttgart 1906.

Strahl wird absorbiert und J. Stark[1]) fand im Anschluß an seine Untersuchungen über die Linien- und Bandenspektra folgenden Satz: „Die Absorption des Lichtes in einem Bandenspektrum hat die Erscheinung der Fluoreszenz zur Folge oder, die Fluoreszenz ist bedingt durch eine Absorption in einem Bandenspektrum". Wird also Fluoreszenzlicht spektral zerlegt, so sieht man eine oder mehrere Banden, die in der Regel bei einer bestimmten Wellenlänge ein Maximum der Intensität besitzen. Diesem Intensitätsmaximum der Fluoreszenz entspricht ein Intensitätsmaximum der Absorption, wie man aus der folgenden graphischen Darstellung (Fig. 4) ersieht[2]), bei der die Intensitäten des emittierten und absorbierten Lichtes als Ordinaten aufgetragen sind.

Fig. 4.



Was die Natur des erregenden und des ausgestrahlten Lichtes anbetrifft, so fand man bei zahlreichen Versuchen, daß es die stärker brechbaren Strahlen sind, also die blauen, violetten und ultravioletten, die die Emission des Fluoreszenzlichtes bewirken; die weniger brechbaren gelben und roten Strahlen rufen keine Fluoreszenz hervor. Diese sogenannte Stokessche Regel ist nicht ohne Ausnahmen. Farbige Stoffe werden häufig durch kurzwelligere Strahlen zur Fluoreszenz erregt als der Wellenlänge des ausgesandten Fluoreszenzlichtes entspricht.

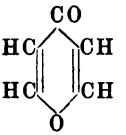
Lösungen sind zur Untersuchung am brauchbarsten, weil sich die Stoffe in gelöstem Zustande am leichtesten unter vergleichbare Verhältnisse bringen lassen. Die Fluoreszenz der Lösungen hängt in allererster Linie von der Konzentration des gelösten Stoffes ab. Bei großer Verdünnung ist in der Regel die Fluoreszenz am stärksten und reinsten. Bei höherer Konzentration läßt sie nach und ändert auch häufig ihre Farbe. Das rührt davon her, daß die Lösung einen Teil des emittierten Lichtes selbst wieder absorbiert. Auch die Temperatur ist häufig von Einfluß.

---

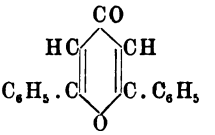
[1]) Physik. Zeitschr. 8, 81; 9, 481, 661 (1908). — [2]) Aus Ley, „Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen", S. 132.

Bei seinen eingehenden Untersuchungen „Zur Mechanik des Leuchtens“ hat bereits E. Wiedemann[1]) auf Grund der kinetischen Gastheorie die Fälle des Leuchtens diskutiert, bei denen gewisse Atome und Atomgruppen im Molekül durch ihre Bewegung das Leuchten hervorrufen und sie als lucigene Atomgruppen bezeichnet.

Von gelegentlichen Äußerungen anderer Forscher[2]) abgesehen, stammen die ersten systematischen Untersuchungen über den Zusammenhang von Fluoreszenz und chemischer Konstitution von Rich. Meyer[3]) her. Er zeigte, daß ähnlich wie bei den gefärbten Körpern, gewisse Atomgruppierungen in den Molekülen des Fluoreszeïns, Xanthens, Akridins, Phenazins, Phenoxazins deren Fluoreszenz bedingen. Er nannte diese Gruppen Fluorophore, wohl in Anlehnung an das Wort Chromophor. Solche Fluorophore sind der Pyronring, der Azin-, Oxazin-, Thiazolring u. a. Die bloße Anwesenheit eines Fluorophors im Molekül läßt die Fluoreszenz im allgemeinen noch nicht in Erscheinung treten. Sie erscheint erst, wenn der Fluorophor zwischen dichter gelagerten Atomkomplexen, z. B. Benzolkernen, sich befindet.



Pyron
fluoresziert nicht

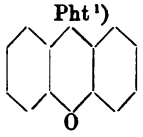


α-α'-Diphenylpyron
fluoresziert

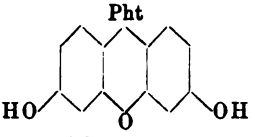
Durch Substitution wird nach Rich. Meyer die Fluoreszenz eines Körpers verändert. Durch den Eintritt schwererer Atome oder Atomkomplexe an Stelle von Wasserstoff erfährt sie eine mehr oder weniger weitgehende Schwächung oder gar völlige Vernichtung, z. B.:

---

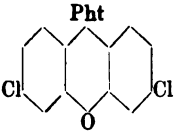
[1]) Wiedem. Ann. d. Phys. **37**, 188 (1889), siehe da E. Wiedemann und G. C. Schmidt, ebend. **56**, 201 ff. und E. Wiedemann, „Festschrift für Se. Kgl. Hoheit des Prinzregenten Luitpold von Bayern, dargebracht von der Universität Erlangen“. Philosophische Fakultät, 2. Sektion, S. 35 (1911). Hier ist auch S. 55 die Abhängigkeit von der chemischen Konstitution besprochen. — [2]) Liebermann, Ber. **13**, 913 (1880). — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **24**, 468 (1897).



Fluoran
fluoresziert stark

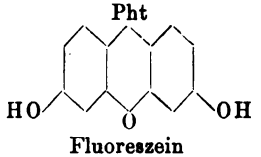


Fluoreszein
fluoresziert schwächer

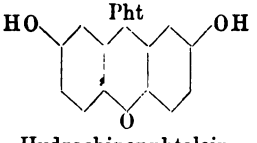


Dichlorfluoran
fluoresziert kaum

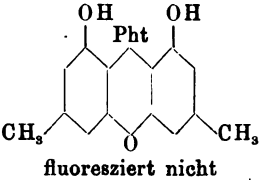
Sehr wesentlich ist der Einfluß der Isomerie: Nur bei ganz bestimmter Stellung der substituierenden Gruppen kommt die Fluoreszenz der Muttersubstanzen zur Geltung. Treten die substituierenden Gruppen in andere Stellungen, so wird die Fluoreszenz geschwächt oder auch ganz aufgehoben, z. B.:



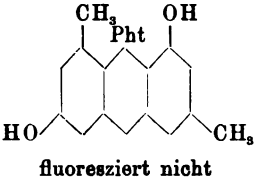
Fluoreszein
fluoresziert



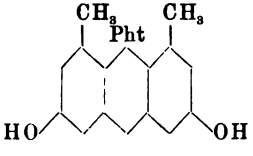
Hydrochinonphtalein
fluoresziert nicht



fluoresziert nicht



fluoresziert nicht

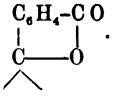


fluoresziert

Für gewisse Stellungen im Molekül gibt es ein Maximum für die Fluoreszenz.

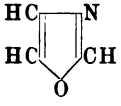
Endlich ist das Lösungsmittel von Einfluß. Ein und dieselbe Substanz fluoresziert in gewissen Lösungsmitteln, in anderen nicht. In manchen Fällen von Fluoreszenz flüssiger Lösungen kann die Ionisierung mitspielen, in anderen ist sie bestimmt ausgeschlossen.

---

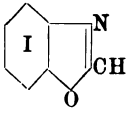
[1]) Pht = Phtalyl-: 

.

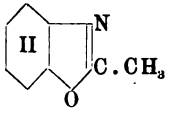
Eine interessante, experimentelle Bestätigung der Theorie von Rich. Meyer ergab sich aus den Untersuchungen von F. Henrich[1]). Er zeigte, daß auch der Oxazolring:



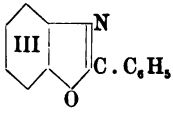
als Fluorophor wirken kann, wenn die Forderungen der Theorie erfüllt sind. Von den Benzoxazolen:



Benzoxazol

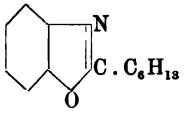


μ-Methylbenzoxazol



μ-Phenylbenzoxazol

fluoreszieren I und II nicht, wohl aber III, wo der Oxazolring zwischen zwei dichtere Gruppen gelagert ist. Wie sehr es dabei auf den ungesättigten Charakter ankommt, zeigt die Tatsache, daß μ-Hexylbenzoxazol



nicht fluoresziert[2]).

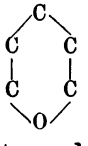
Dann hat H. Kauffmann im Anschluß an seine Studien über Lumineszenz Ansichten über die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution auf breiterer Grundlage entwickelt[3]).

Nach Kauffmann wird die Fluoreszenz durch die Anwesenheit von zwei Gruppen im Molekül einer chemischen Verbindung verursacht. Er nennt sie luminophore und fluorogene Gruppen.

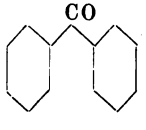
Die luminophore Gruppe bildet den Sitz der Lumineszenz. Sie bewirkt die Austrahlung des Fluoreszenzlichtes. In der Regel ist der Benzolkern der Luminophor. Die luminophore Gruppe prädisponiert gewissermaßen eine Substanz zur Fluoreszenz, aber ein mit Luminophor versehener Körper braucht deshalb noch nicht zu fluoreszieren. Das Selbstleuchten tritt vielmehr

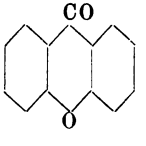
[1]) Monatsh. f. Chem. **19**, 492 (1898). — [2]) F. Henrich und G. Opfermann, Ber. **37**, 3108 (1903). — [3]) Ber. **33**, 1731 (1900); **37**, 2941 (1904); **38**, 789 (1905). Lieb. Ann. **344**, 30 (1906). Ahrens' Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge **11**, Heft 1 u. 2 (1906).

erst hervor, wenn die fluorogene Gruppe unter gewissen Umständen zum Luminophor getreten ist. Anilin enthält ein Luminophor, fluoresziert aber nicht, Anthranilsäure fluoresziert. Hier hat sich zum Luminophor noch die fluorogene Carboxylgruppe in o-Stellung gesellt. Solange die Fluoreszenz nur im sichtbaren Teil des Spektrums mehr qualitativ studiert wurde, schritt die Erkenntnis nicht allzusehr fort. Erst als es sich zeigte, daß es auch im Ultravioletten eine Fluoreszenz gibt, die man messend verfolgen konnte[1]), ergaben sich neue Gesichtspunkte. J. Stark[2]) fand nämlich, daß Benzol ein ultraviolettes Fluoreszenzspektrum besitzt, das aus vier Banden besteht. Da nun die meisten fluoreszierenden Körper Benzolderivate sind, kann man bei ihnen als den eigentlichen Träger der Fluoreszenz den Benzolkern ansehen. Der Benzolring ist also ein Luminophor im Sinne H. Kauffmanns. Nicht substituiert, erregt er nur Fluoreszenz im Ultraviolett. Substitution verschiebt das Fluoreszenzspektrum. Im Naphtalin, Anthrazen und Phenanthren z. B. rückt es mehr und mehr nach den Gebieten größerer Wellenlängen, also nach dem sichtbaren Teil hin[3]). Auch durch die Amidogruppe wird die Fluoreszenz dem sichtbaren Gebiet zugetrieben, wie das Fluoreszenzspektrum des Anilins beweist. Die Dimethylamidogruppe (z. B. beim Dimethylanilin) hat etwas geringere Wirkung wie die Amidogruppe. Die Hydroxylgruppe wirkt ähnlich wie die Amidogruppe, nur schwächer, überhaupt zeigen die auxochromen Gruppen, wie H. Kauffmann[4]) betont, mit den stärksten Einfluß auf die Fluoreszenz. Besonders wirksam ist auch der Pyronring,



Während das Fluoreszenzspektrum des Benzophenons (I) im Ultravioletten liegt, ist es beim Xanthon (II) und seinen Derivaten

I 

II 

[1]) Siehe J. Stark, Physik. Zeitschr. 8, 81. — [2]) Ebend. 9, 481, 661. — [3]) J. Stark und Rich. Meyer, Physik. Zeitschr. 8, 250. — [4]) Die Valenzlehre, S. 494.

ganz oder teilweise in den sichtbaren Teil des Spektrums gerückt [1]).

Nach J. Stark und Rich. Meyer [2]) ist der Träger der Fluoreszenz (der Luminophor) der Benzolkern selbst. Er erregt an sich nur Fluoreszenz im Ultraviolett. Die fluorophoren Gruppen (siehe S. 281) aber verlangsamen die Schwingungen des Fluoreszenzlichtes, so daß es dem Auge sichtbar wird. Zu den fluorophoren Gruppen gehört danach auch der Pyronring. Man kann sich nun vorstellen, daß ein sehr kräftiger Fluorophor das Fluoreszenzlicht über das sichtbare Gebiet hinaus in den ultraroten Teil des Spektrums drängt, wodurch es für die gewöhnliche Wahrnehmung wieder verschwindet.

Einem besonderen Studium haben neuerdings H. Ley [3]) mit Graefe und v. Engelhardt, sowie Hugo Kauffmann [4]) den Einfluß der Substitution, Salzbildung usw. auf die Fluoreszenz unterworfen. Nach Ley und Mitarbeitern erweist sich das Fluoreszenzspektrum einer im Ultraviolett selektiv absorbierenden Verbindung chemischen Veränderungen im Molekül gegenüber als besonders empfindlich. Genaue Messungen im Ultraviolett ergaben, daß jede Substitution durch irgend eine Gruppe den Charakter der Benzolfluoreszenz verändert. Die vier Banden dieses Fluoreszenzspektrums ziehen sich zu einer einzigen Bande von größerer Ausdehnung zusammen und zugleich findet Verschiebung noch Rot statt. Substituenten, die solche Wirkung haben, nennen Ley und Mitarbeiter bathoflore Gruppen; Substituenten, die das Fluoreszenzspektrum nach den kürzeren Wellenlängen hin verschieben, wären als hypsoflore zu bezeichnen. Da sich nun, wie mitgeteilt, bei der Substitution nicht nur die Fluoreszenzfarbe, sondern auch die Intensitätsverteilung in der Fluoreszenzbande ändert, so bezeichnen sie Gruppen, die die Intensität vergrößern, als auxoflore, solche, die sie vermindern, als diminoflore Substituenten.

Die Auxochrome NH_2, OH, sowie $.OCH_3$, $.NH.CH_3$, $.NH.C_2H_5$, $.N(CH_3)_2$, außerdem –CN haben eine in hervorragendem Maße

---

[1]) J. Stark und Rich. Meyer, Physik. Zeitschr. 8, 252. — [2]) Ebend. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 74, 1; Ber. 41, 2988 (1908); Zeitschr. f. wissenschaftl. Photographie 8, 294, und „Farbe und Konstitution", S. 134 ff. — [4]) Die Auxochrome (1907) und besonders „Die Valenzlehre", S. 494.

sowohl bathoflore wie auxoflore Wirkung. Die bathoflore Carboxylgruppe hat im Benzolkern diminoflore Wirkung.

„Nun besteht hinsichtlich der Wirkung der Gruppen ein wesentlicher Unterschied, der sich genügend durch ihre chemische Natur erklärt, und durch den wieder die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Absorption hervortreten: Die Einführung gesättigter Gruppen, wie der Alkyle, verstärkt die Intensität der Fluoreszenz, diese wirken somit als auxoflore Gruppen, während die Lage der Benzolfluoreszenz nicht wesentlich beeinflußt wird. Die Halogene bewirken ebenfalls nur geringe Verschiebung der Fluoreszenz, gleichzeitig aber eine Schwächung der Intensität, die mit dem Atomgewicht des Halogens von Fluor zum Jod zunimmt.

Wesentlich anders ist die Wirkung ungesättigter Gruppen, als solche müssen OH, OCH_3, NH_2, CN, $CH{=}CH_2$, die sämtlich auxoflor wirken, angesehen werden; in allen diesen Fällen werden Fluoreszenz- (und konform damit auch die Absorptions-) Banden wesentlich nach längeren Wellen verschoben.

Schließlich soll noch erwähnt werden, daß bei Anwesenheit mehrerer Substituenten (im Benzolkern) häufig ein additives Verhalten beobachtet ist; gleichzeitige Anwesenheit mehrerer ungesättigter Gruppen kann allerdings Anomalien hervorrufen. Auf eine derartige Anomalie möge hier noch aufmerksam gemacht werden:

Die Nitrogruppe gehört, worauf schon Rich. Meyer[1]) und Hugo Kauffmann[2]) aufmerksam machten, zu den Gruppen, die bei Einführung in ein fluoreszierendes System (z. B. aromatischen Kohlenwasserstoff) im allgemeinen die Fluoreszenz vernichten, was wohl mit den chromophoren Eigenschaften dieser Gruppe zusammenhängt. Nitrobenzol, Nitrotoluol u. a. zeigen keine Spur ultravioletter Fluoreszenz. Ebenso wirken NO_2-haltige Gruppen, wie die Pikrylgruppe: $C_6H_2(NO_2)_3$. Um so auffälliger ist die Tatsache, daß es Nitroverbindungen gibt, die selbst im Sichtbaren äußerst starke Fluoreszenz aufweisen, wie Pikrylguanid[3]) und ähnliche Verbindungen, ferner m-Nitrodimethylanilin[4]).

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **24**, 481. — [2]) Beziehung zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution 1906, S. 80. — [3]) H. Ley und F. Müller, Ber. **41**, 1637 (1908). — [4]) H. Kauffmann, Ber. **40**, 2341 (1907); **41**, 4396 (1908).

Es liegt nahe, derartige Effekte durch das Zusammenwirken der Nitrogruppe und der anderen (meist Amino-) Gruppe im Molekül durch Absättigung von Residualaffinitäten zu erklären, und es ist zu erwarten, daß man durch Untersuchung derartiger unerwarteter Fluoreszenzen bei Nitroverbindungen die Affinitätsäußerungen ungesättigter Gruppen weiter erfolgreich wird studieren können [1])."

Naphtalin hat, wie Ley und Graefe [2]) fanden, ein schmalbandiges, fast linienartiges Fluoreszenzspektrum. Wird es durch Auxochrome, wie NH_2 und OH substituiert, so wird das Spektrum, wie bei den Benzolderivaten, stark nach Rot verschoben, dabei tritt nur eine einzige breite Bande auf. Gesättigte Substituenten, wie Alkyle und Halogene, verursachen nur geringe Verschiebungen nach Rot, dabei treten einzelne schmale Banden auf: α- und β-substituierte Naphtalinderivate unterscheiden sich fast durchweg dadurch, daß die β-Verbindungen intensiver fluoreszieren als die α-Substitutionsprodukte.

Viele der fluoreszierenden Benzolderivate bilden Salze, z. B. $X.NH_2 \rightarrow X.NH_2.HCl$; $XCO.OH \rightarrow XCO.ONa$; $X.OH \rightarrow X.ONa$ ($X = C_6H_5$, $C_{10}H_7$ usw.). Diese Salzbildung ist oft von wesentlichem Einfluß auf die Fluoreszenz und verändert sie in charakteristischer Weise. Die Veränderungen des Fluoreszenzspektrums gehen dabei in der Regel parallel mit Veränderungen im Absorptionsspektrum. Sie lassen jedoch die Natur der durch die Salzbildung erfolgenden innermolekularen Veränderungen viel augenfälliger erkennen. Zusatz von Salzsäure, also Salzbildung, wirkt auf das Fluoreszenzspektrum des Anilins stark schwächend. Beim Überschuß von Salzsäure verschwindet das Fluoreszenzband vollständig.

Analog ist es bei anderen Aminen und auch bei den aromatischen Säuren. Benzoesäure (die nur schwach fluoresziert), α- und β-Naphtoesäure verlieren ihre Fluoreszenz mehr und mehr, wenn man sie mit Natronlauge behandelt. Gleichzeitig findet hierbei eine Verschiebung des Absorptionsspektrums nach Ultraviolett statt. Es folgt daraus, daß mit der Salzbildung eine erhebliche Zustandsänderung verknüpft ist.

Auch die intensive Fluoreszenz der Phenole und Naphtole wird bei der Salzbildung mit Alkalien erheblich herabgesetzt,

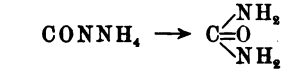
[1]) Ley, „Farbe und Konstitution", S. 136 bis 157. — [2]) Ebend.

aber auch bei großem Überschuß von Alkali nicht völlig vernichtet. Diese Salzbildung ist darum andersartig wie die oben erwähnten [1]).

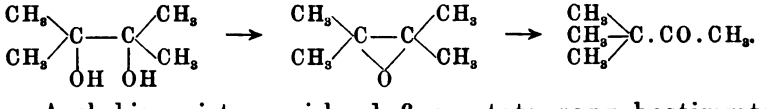
XII.

Molekulare Umlagerungen.

Durch das Studium der Tautomerie- und Desmotropieerscheinungen sind wir bereits in das Gebiet der molekularen Umlagerungen hineingekommen. Handelte es sich bisher vorzugsweise um Veränderungen, bei denen das Kohlenstoffatomskelett erhalten blieb, und nur die Bindungen der Atome untereinander sich verschoben, so sollen jetzt die wichtigsten Fälle folgen, bei denen mit dem Bindungswechsel auch Dislokationen und Wanderungen von Atomen und Atomgruppen stattfinden. Solche Umlagerungen sind in der organischen Chemie sehr verbreitet. Sie zeigten sich bereits beim Beginn ihrer wissenschaftlichen Entwickelung, denn die klassische Synthese des Harnstoffes beruht auf einer Umlagerung:



Teils sind es, wie hier, isomere Verbindungen, von denen sich die eine in die andere umwandelt, teils ist die Umlagerung mit der Abspaltung von H_2O, HHal., N_2 usw. verbunden, wobei intermediär ein dem umgelagerten isomerer Körper angenommen werden kann, z. B.:



Auch hier zeigte es sich, daß es stets ganz bestimmte Atomgruppierungen sind, die Umlagerungserscheinungen zeigen. Die Ursache der Umlagerungen ist in den Fällen, wo zwei Isomere bei bestimmten Drucken und Temperaturen gleichzeitig und abhängig voneinander beständig sind, darin zu suchen, daß das eine Isomere einen höheren Energiegehalt hat als das

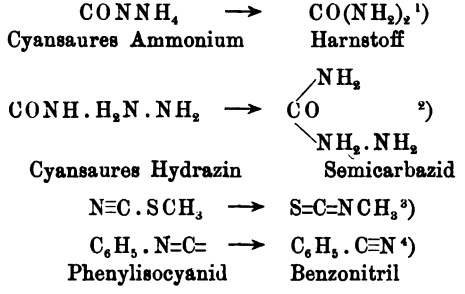
[1]) Siehe näheres darüber Ley, „Farbe und Konstitution", S. 140; hier findet man auch Erklärungsversuche für diese Erscheinungen durch die Elektronentheorie. Siehe ferner H. Kauffmann, „Valenzlehre", S. 500 ff. und J. Stark, Zeitschr. f. Elektrochemie 17, 514.

andere. Wenn auslösende Ursachen physikalischer und chemischer Natur einwirken, vermag das eine Isomere unter Energieverlust in das andere überzugehen. Zum Teil finden solche Umlagerungen überaus leicht statt, zum anderen Teil werden sie erst durch energisch wirkende chemische Agenzien hervorgebracht.

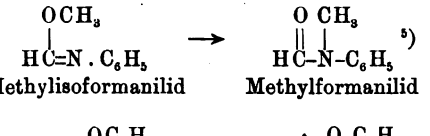
Für unsere strukturchemischen Anschauungen sind die molekularen Umlagerungen noch vielfach ein Schmerzenskind, denn oft genug müssen wir statt der stetigen und verfolgbaren, sprungweise Änderungen annehmen, für die es schwer und oft unmöglich ist, begründete strukturchemische Erklärungen zu geben.

Zunächst mögen die wichtigsten, hier in Betracht kommenden Umlagerungen aufgeführt werden:

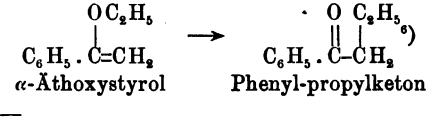
Umlagerungen von Verbindungen der Cyansäure und Isocyansäure: Sie finden vorzugsweise durch die Wirkung der Wärme statt.



Hier seien zwei weitere Umlagerungen angefügt:



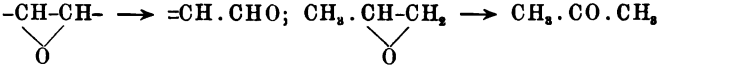
und



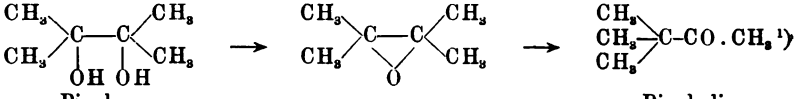
---

[1]) Wöhler, Berzelius' Jahresber. **12**, 266 (1828). Diese Umlagerung ist umkehrbar, vgl. Walker, Journ. chem. Soc. **67**, 751 (1895); **71**, 489 (1897); **79**, 29; sowie Chattaway, Chem. Zentralbl. 1912. — [2]) J. Thiele, Lieb. Ann. **270**, 5 und 6 (1892); Ber. **27**, 31 (1894); Thiele und Stange, Lieb. Ann. **283**, 1 (1894). — [3]) Journ. prakt. Chem. **37**, 506 (1888). — [4]) J. U. Nef, Lieb. Ann. **280**, 296 (1894). — [5]) Wheeler und Johnson, Amer. Chem. Journ. **21**, 185 (1899). — [6]) Claisen, Ber. **29**, 2931 (1896).

Übergang von Äthersauerstoff in Aldehyd- und Ketonsauerstoff:

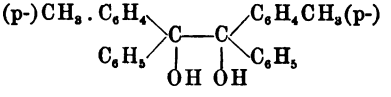


Derartige Umlagerungen werden durch Wärme und durch katalytisch wirkende Substanzen hervorgerufen. Zu ihnen rechnet man die sogenannten Pinakolinumlagerungen:

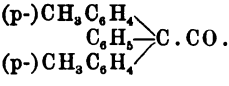


Pinakon — Pinakolin.

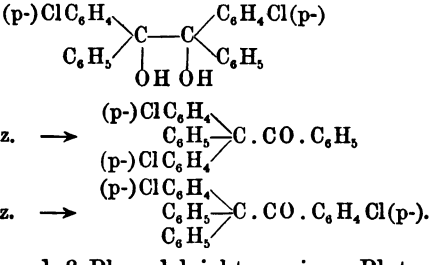
Diese Umlagerung ist sehr allgemein, und es haben sich dabei gewisse Gesetzmäßigkeiten in betreff der Wanderung verschiedener Gruppen ergeben. Auf einige sei kurz hingewiesen:



lagert sich ausschließlich um zu:



Die Tolylgruppe wandert somit leichter als die Phenylgruppe. Bei Halogensubstitution im Benzolkern ist die Sache anders:

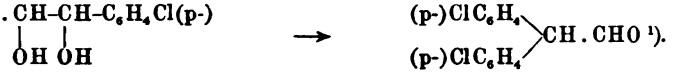


Man schloß hieraus, daß Phenyl leichter seinen Platz wechselt als p-Chlorphenyl[2]).

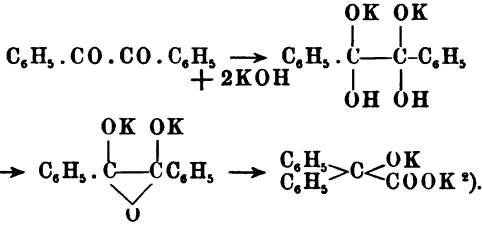
Sind nicht alle Wasserstoffatome des Glykols durch Kohlenstoff substituiert, so entstehen bei der Umlagerung Aldehyde und

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 537. — [2]) Acree, Americ. Chem. Journ. 1905, p. 189; vgl. auch Montagne, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **9**, 225; **24**, 105 (1905); **26**, 256 (1907).

das folgende Beispiel zeigt zugleich, wie hier die Wanderung stattfindet:

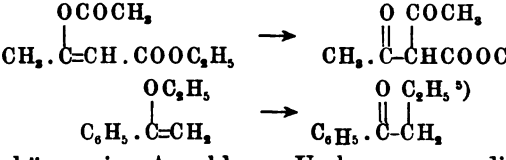


Auch jene Umlagerung, die beim Verschmelzen aromatischer α-Diketone mit Kali stattfindet und die man als Benzilsäureumlagerung bezeichnet hat, kann man hier unterbringen, wenn man den Umlagerungsverlauf folgendermaßen formuliert:

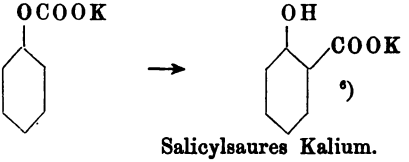


Auch hier bleibt bei der Wanderung das Chlor in p-Stellung zum entsprechenden Kohlenstoff, wie folgendes Beispiel zeigt:

Wanderungen von Atomen und Atomgruppen, die an Sauerstoff gebunden sind, an Kohlenstoff:



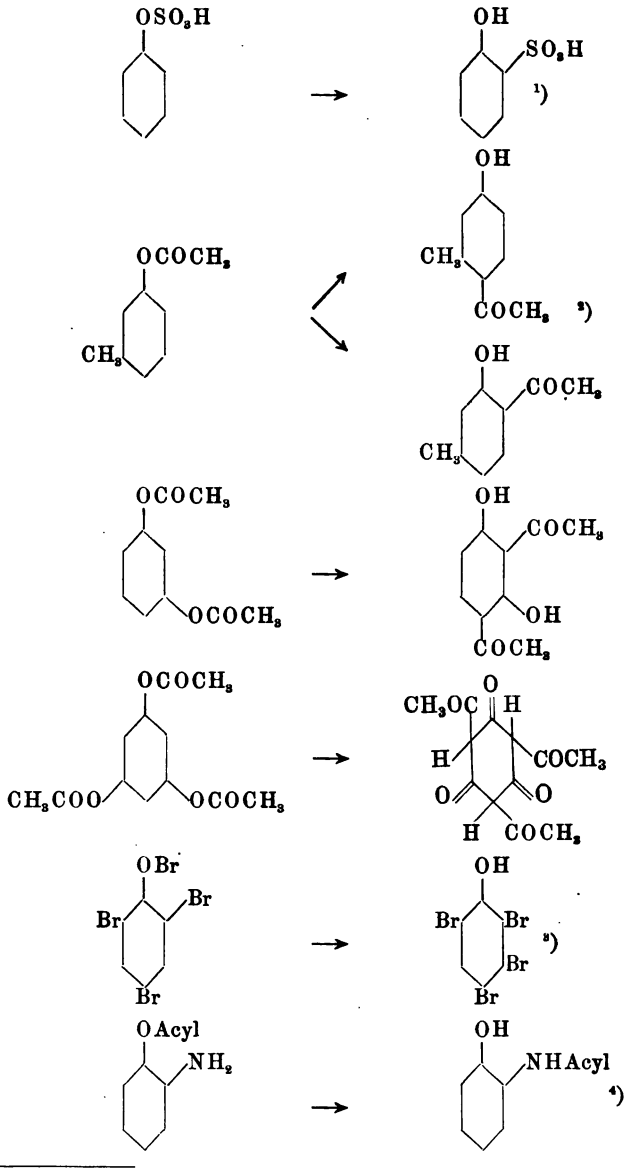
Hierher gehören eine Anzahl von Umlagerungen, die Phenoläther und -ester durch Wärme oder katalytische Agenzien erleiden, indem sie sich in kernsubstituierte Phenole verwandeln:



Salicylsaures Kalium.

---

[1]) Rec. Trav. Chim. Pay-Bas **21**, 30 (1902). — [2]) Tiffeneau, Revue générale des Sciences pures et appliquées 1907, p. 585. — [3]) Ber. **38**, 3738 (1905). — [4]) Claisen, Ber. **33**, 1242 und 3778 (1901). — [5]) Ber. **29**, 2931 (1896). — [6]) Kolbe, Journ. f. prakt. Chem. **27**, 39; **31**, 397; Schmitt, ebend. **31**, 407 (1885); neuerdings C. H. Sluiter, Ber. **45**, 59 (1912).



[1]) Baumann, Ber. **9**, 55 und 1715 (1876); **11**, 1097 (1878). — [2]) Eijkman, Chem. Zentralbl. 1904, I, S. 1597; 1905, I, 814; sowie G. Heller, Ber. **42**, 2736 (1909); **45**, 418 (1912). — [3]) R. Benedikt, Lieb. Ann. **199**, 127 (1879). — [4]) Auwers, Ber. **37**, 2249 (1904).

Wanderungen von Atomen und Atomgruppen, die an Stickstoff gebunden sind, an Kohlenstoff:

Diese Umlagerungen finden beim Erhitzen, durch katalytische Substanzen und durch Mineralsäuren statt. Sie zeigen sich besonders häufig bei Benzolderivaten, und sekundäre und tertiäre Amine lagern sich dabei in primäre und sekundäre Amine um.

Hierher kann man die Umlagerung alkylierter Aniline rechnen, die von A. W. v. Hofmann und Martius entdeckt wurde [1]).

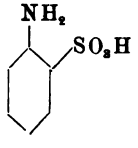
Erhitzt man die halogenwasserstoffsauren Salze der sekundären oder tertiären aromatischen Amine oder die quaternären Ammoniumsalze auf 200 bis 350°, so wandern die substituierenden Gruppen in den Kern und besetzen da die p- bzw. o-Stellungen, treten aber nie in m-Stellung ein:

$$C_6H_5.NH.C_2H_5.HCl \longrightarrow C_2H_5.C_6H_4NH_2.HCl.$$

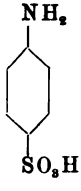
Während hier die Wahrscheinlichkeit nicht gering ist, daß bei der hohen Temperatur eine primäre Spaltung des Alkylanilins in Halogenalkyl und Anilin stattfindet, die sich dann sekundär wieder zu kernsubstituiertem Alkylanilin umsetzen, ist in folgenden Fällen eine wirkliche Umlagerung so gut wie gewiß:

1. Phenylsulfaminsäuren lagern sich erst in o-, dann in p-Sulfosäuren des Anilins um [2]):

gibt mit verdünnten Säuren bei niederer Temperatur:



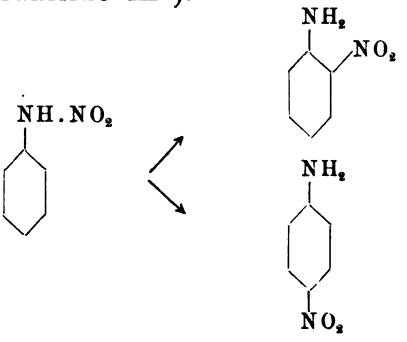
mit konzentrierten Säuren:



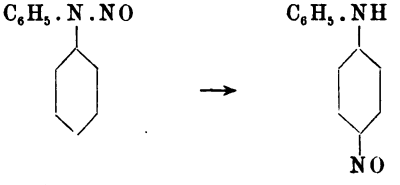
[1]) A. W. Hofmann, Ber. **4**, 742 (1871); **5**, 704 und 720 (1872); **7**, 526 (1874); **18**, 1821 (1885); Noelting-Baumann, Ber. **18**, 1149 (1885); Noelting-Forel, Ber. **18**, 2680 (1885); Limpach, Ber. **21**, 640 und 642 (1888); Journ. of the Chem. Soc. **61**, 420 (1892). — [2]) E. Bamberger, Ber. **26**, 490 (1893); **27**, 361 (1894); **28**, 401 (1895); **30**, 654, 1261 und 2274 (1897).

Behandelt man Phenylsulfaminsäure sogleich mit konzentrierter Schwefelsäure, so wird keine o-, sondern nur p-Sulfosäure gebildet.

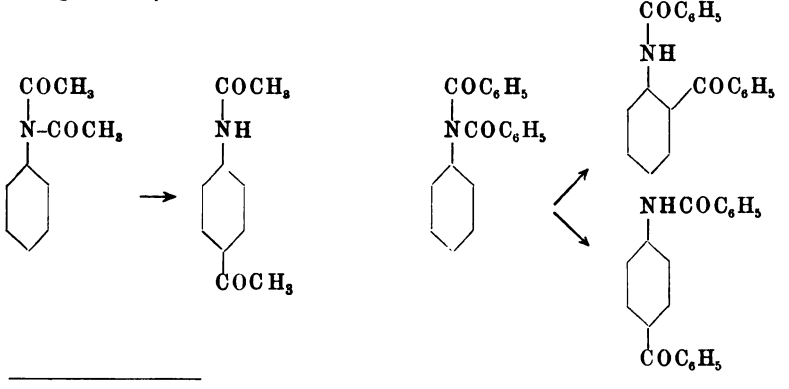
2. Aromatische Nitramine (sogenannte Diazobenzolsäuren) lagern sich in Nitraniline um [1]):



Aromatische Nitrosamine verwandeln sich in p-Nitrosoanilinderivate [2]) (Otto Fischer-Heppsche Umlagerung):



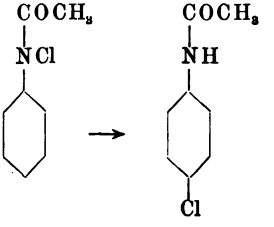
Diacylanilide werden durch Erhitzen in Acylamidoketone übergeführt [3]):



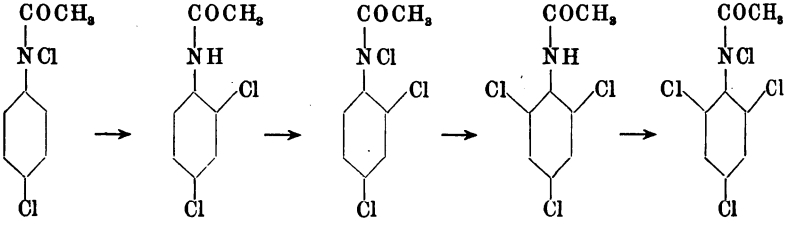
[1]) Bamberger, Ber. **30**, 1252 (1897); siehe auch Stoermer, Ber. **31**, 2528 (1898). — [2]) O. Fischer und Hepp, Ber. **19**, 2991 (1886); **20**, 1247 (1887). Neuerdings O. Fischer, Ber. **45**, 1098 (1912). — [3]) Journ. Chem. Soc. **85**, 388 (1904).

Während hier nicht mehr als eine Acylgruppe in den Kern transportiert werden kann, ist das bei den folgenden Verbindungen anders:

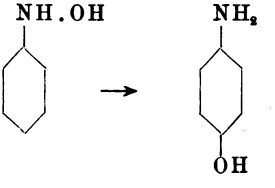
N-Chloracylanilide lagern sich in p- und o-Chloracetanilide um[1]):



Das p-Chloracetanilid kann nun wieder in N-Chlor-p-chloracetanilid verwandelt werden, das nun sein Cl-Atom an N mit dem H-Atom in o-Stellung vertauscht. Dies Spiel kann fortgesetzt werden, bis die p- und die zwei o-Stellungen des Benzolkerns und das H-Atom an N ersetzt sind. In m-Stellung wird das Chlor nicht umgelagert:



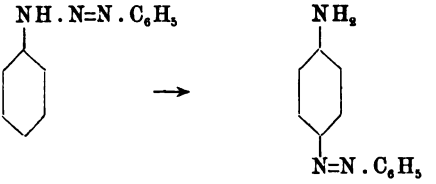
Phenylhydroxylaminderivate gehen in p-Amidophenole[2]) über:



Diazoamidokörper werden in Amidoazokörper umgewandelt:

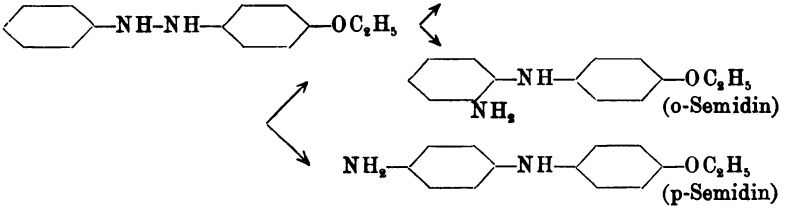
---

[1]) Chattaway und Orton, Ber. **32**, 3572 und 3635 (1899); ferner Blanksma, Recueil **21**, 327 (1902); Hantzsch, Ber. **33**, 505 (1900). — [2]) Gattermann, Ber. **26**, 1845 (1893); Wohl, Ber. **27**, 1432 (1894).

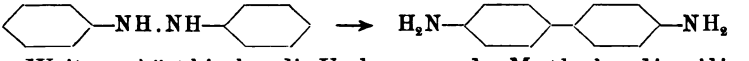


Auch bei dieser Reaktion ist es noch nicht sichergestellt, ob eine wirkliche Umlagerung oder eine Umsetzung beim Erhitzen der Diazoamidobenzole mit salzsauren Aminen stattfindet.

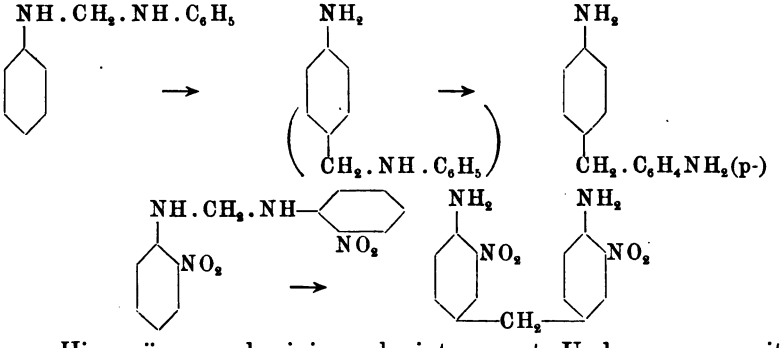
Weiter erwähnen wir hier die Semidinumlagerung (halbe Benzidinumlagerung) bei p-substituierten Hydrazobenzolen [1]):



Ferner die Benzidinumlagerung bei Hydrazobenzolen [2]):



Weiter gehört hierher die Umlagerung der Methylendianiline in Diphenylmethanderivate [3]):



Hier mögen noch einige sehr interessante Umlagerungen mitgeteilt werden, die M. Busch mit seinen Schülern entdeckt und

[1]) Vgl. P. Jacobson und Schüler, Ber. **25**, 992 (1892); **26**, 681, 688, 699, 703 (1893); **27**, 2700 (1894); Lieb. Ann. **287**, 97 ff. (1895); Täuber, Ber. **25**, 1019 (1892); Witt und Schüler, Ber. **25**, 1013; **27**, 2351, 2358 (1894). — [2]) Zinin, Journ. f. prakt. Chem. **36**, 93 (1863). — [3]) Eberhardt und Welter, Ber. **27**, 1810 (1894); **33**, 250 (1900).

aufgeklärt hat. Monoalkylhydrazine, R.NH.NHR, und Isocyanate, R″.N=C=O oder Senföle, R″.N=C=S, wandeln sich, wie M. Busch und seine Mitarbeiter feststellten, entgegen früher geäußerten Ansichten, primär in α-Semikarbazide und α-Thiosemikarbazide um:

$$R.NH.NH.R' + (S)O{=}C{=}NR'' = R.\underset{\displaystyle CO(S)NHR''}{\underset{|}{N}}.NH.R'.$$

Ist nun R = Alphyl, d. h. ein aliphatischer Rest, so sind die α-Semikarbazide und -α-Thiosemikarbazide stabil. Ist aber R = Aryl, d. h. ein aromatischer Rest, so wandert der Isocyanat- bzw. Senfölrest in alkoholischer Lösung oder beim Schmelzen aus der α- in die β-Stellung[1]):

$$R.\overset{\alpha}{\underset{\displaystyle CO.NHR''}{\underset{|}{N}}}.\overset{\beta}{N}H.R' \longrightarrow R.\overset{\alpha}{N}H.\overset{\beta}{\underset{\displaystyle CONHR''}{\underset{|}{N}}}.R'$$

und

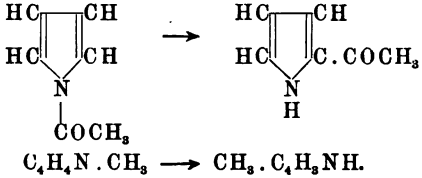
$$R.\underset{\displaystyle CS.NHR''}{\underset{|}{N}}.NH.R' \longrightarrow R.NH.\underset{\displaystyle CS.NHR''}{\underset{|}{N}}.R'$$

Dagegen fanden M. Busch und O. Limpach[2]) eine merkwürdige umgekehrte Wanderung der Carboxäthylgruppe bei der Einwirkung von Phenylsenföl auf Phenylkarbazinsäureester:

$$C_6H_5.NH.NH.COOC_6H_5 + S{=}C{=}N.C_6H_5 = C_6H_5.\overset{\displaystyle COOC_2H_5}{\overset{|}{N}}\text{-}\underset{\displaystyle CS.NHC_6H_5}{\underset{|}{N}}H$$

1-4-Diphenyl-thiosemikarbazid-1-carbonsäureester.

Auch die Pyrrolumlagerungen seien an dieser Stelle erwähnt[3]):



$$C_4H_4N.CH_3 \longrightarrow CH_3.C_4H_3NH.$$

Bekanntlich konnte A. Pictet[4]) auf Grund einer solchen Pyrrolumlagerung die Synthese des Nikotins durchführen.

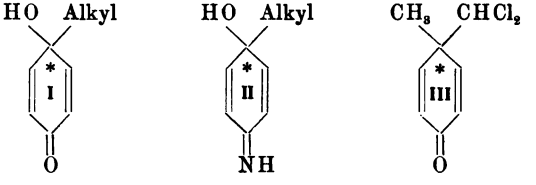
---

[1]) Busch und Holzmann, Ber. **34**, 320; Busch und Frey, Ber. **36**, 1362; Busch, Opfermann und Walter, Ber. **37**, 2318; Busch und Reinhardt, Ber. **42**, 4596, 4602 (1909). — [2]) Ber. **44**, 1576 (1911). — [3]) Ciamician, Ber. **18**, 881, 1828; **19**, 1962; **20**, 698; **22**, 659, 2518. — [4]) Pictet, Ber. **38**, 1904 (1905).

Dann sei hier auf Umlagerungen in der Pyridin- und Chinolinreihe hingewiesen.

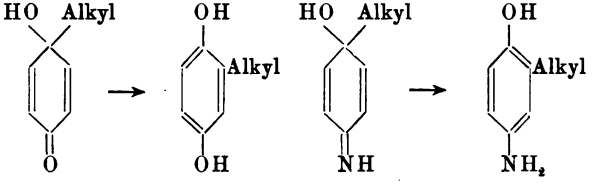
Chinolumlagerungen. Durch die schönen Untersuchungen von Zincke, E. Bamberger und Auwers [1]) wurde uns eine überaus reaktionsfähige Körperklasse erschlossen, die wegen ihrer halbchinoiden Konstitution den Namen „Chinole“ erhielt.

Als Beispiele seien nur folgende Typen aufgeführt:

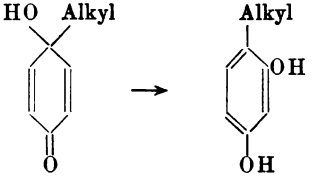


In diesen Verbindungen kann je nach den Versuchsbedingungen die eine oder die andere der Gruppen wandern, die am mit * bezeichneten Kohlenstoff sitzen.

Mit wässeriger Schwefelsäure oder Natronlauge wandert z. B. die Alkylgruppe in den Verbindungen I und II in eine Orthostellung des Benzolkernes:

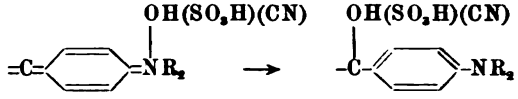


Behandelt man aber z. B. die Verbindung I mit alkoholischer Schwefelsäure, so entsteht der Äther einer Verbindung, die nunmehr die Hydroxylgruppe in Orthostellung enthält:

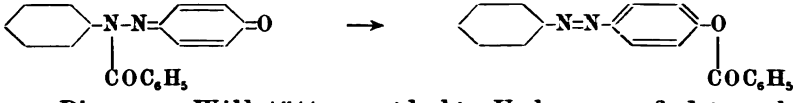


[1]) Zincke, Ber. **28**, 3121 (1895); **34**, 253 (1901); Lieb. Ann. **320**, 145 (1901); **322**, 174 (1902); **325**, 19 (1902), **329**, 1 (1903); **330**, 61 (1904). Bamberger, Ber. **33**, 3600 ff. (1900); **35**, 1424, 3886 (1902); **36**, 1625, 2028 (1903). Auwers, Ber. **35**, 443, 455, 465, 4207 (1902); **36**, 1861, 3902 (1903).

Aromatische Ammoniumhydroxyde, -sulfosäuren, -cyanide lagern sich in tertiäre Oxyamine um [1]):

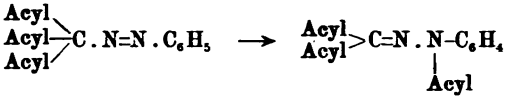


Als weitere gut charakterisierte Umlagerungen führen wir an: einmal die der Chinonphenylhydrazone in Oxyazoverbindungen [2]):



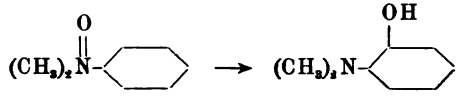
Diese von Willstätter entdeckte Umlagerung findet auch statt, wenn statt COC_6H_5, $COCH_3$, $COOC_2H_5$ am Stickstoff sitzen.

Dann die Umlagerung der Azoverbindungen in Hydrazone [3]):



O. Dimroth und Hartmann, die diese Umlagerung studierten, fanden, daß sie beim Erhitzen in trockenem Zustande auf Schmelztemperatur oder durch geeignetes Erwärmen in indifferenten Lösungsmitteln stattfindet.

Weiter die Umlagerung der Aminoxyde in Oxyamine [4]):



die der Bromdiazoniumchloride in Chlordiazoniumbromide [5]):

$$Br_3C_6H_2N_2Cl \longrightarrow ClBr_2C_6H_2N_2Br.$$

Als Umlagerungsreaktionen können wir ferner betrachten: die Zersetzung der Diazoniumverbindungen und die Sandmeyerschen Reaktionen [6]):

$$C_6H_5N_2OH \longrightarrow N_2 + C_6H_5OH$$
$$C_6H_5N_2Cl(Br) \longrightarrow N_2 + C_6H_5Cl(Br)$$
$$C_6H_5N_2CN \longrightarrow N_2 + C_6H_5CN \text{ usw.},$$

---

[1]) Hantzsch, Ber. **33**, 293 (1900). — [2]) Willstätter und Veraguth, Ber. **40**, 1432 (1907). — [3]) Dimroth und Hartmann, Ber. **40**, 4460 (1907). — [4]) Bamberger und Tschirner, Ber. **32**, 1889 (1899) — [5]) A. Hantzsch, Ber. **30**, 2334 (1897). — [6]) Griess, Lieb. Ann. **137**. 67 usw. Sandmeyer, Ber. **17**, 1633, 2650 (1884); **23**, 1880 (1890).

die Verwandlung unsymmetrischer Monohalogenäthylenderivate in Tolane[1]):

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!C{=}C\!<\!\begin{matrix} H \\ Hal \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5.C{\equiv}C.C_6H_5$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!C{=}C\!<\!\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5.C{\equiv}C.CH_3,$$

den Übergang der Phenyloxypivalinsäureester in α-Phenyl-β-β-dimethylacrylsäureester[2]):

$$C_6H_5.CHOH.C\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ COOX \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5.\underset{\displaystyle COOX}{C}{=}C\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix},$$

weiter die Umwandlung von Säureamiden in Amine unter dem Einfluß von alkalischer Bromlösung. Diese bekanntlich von A. W. v. Hofmann entdeckte[3]) Reaktion ist mit einer Umlagerung verknüpft:

$$R.CO.NH_2 \longrightarrow R.NH_2.$$

Den Verlauf dieser Umlagerung erklärt man nach neueren Untersuchungen[4]) wie folgt:

$$\underset{\displaystyle HNH}{CH_3.C{=}O} \longrightarrow \underset{\displaystyle BrNH}{CH_3.C{=}O} \longrightarrow \underset{\displaystyle -N-}{CH_3.C{=}O} \longrightarrow \underset{\displaystyle C{=}O}{CH_3.N} \longrightarrow \underset{\displaystyle CO_2}{CH_3.\overset{+}{N}H_2}$$

verwandt ist die Umlagerung von Oximen in Säureamide:

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!>\!C{=}NOH \longrightarrow RCO.NHR',$$

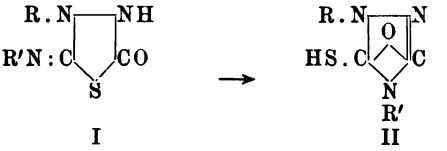
welche E. Beckmann[5]) entdeckte. Sie findet vorzugsweise unter dem Einfluß saurer Agenzien, Phosphorpentachlorid usw. statt und spielt bei der Konstitutionsbestimmung stereoisomerer Verbindungen eine große Rolle. Sie wird neuerdings als ein Spezial-

---

[1]) Lieb. Ann. **279**, 328, 335 (1894). Tiffeneau, Compt. rend. **135**, 1348. — [2]) Tiffeneau, Rev. génér. des Sc., p. 587—588 (1907). — [3]) Ber. **15**, 762 (1882). — [4]) Hoogewerff und van Dorp, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **15**, 107 (1896). Stieglitz, Amer. Chem. Journ. **18**, 752 (1896). Graebe und Rostowzew, Ber. **35**, 2747 (1902). Hantzsch, Ber. **35**, 3579 (1902). Siehe auch Lapworth, Nicholls Proc. of the Chem. Soc. London **19**, 22 (1903). E. Mohr, Journ. f. prakt. Chem. **72**, 297 (1905). Schröter, Ber. **42**, 2337, 3356 (1909); **44**, 1201 (1911). — [5]) Ber. **19**, 988 (1896); **20**, 1507, 2580; **21**, 516 (1888). Lieb. Ann. **252**, 1 ff. (1889). Zur Theorie der Beckmannschen Umlagerung siehe dann: Beckmann, Ber. **27**, 300 (1894). Stieglitz, Amer. Chem. Journ. **18**, 751 (1896); **29**, 49 (1903). Nef, Lieb. Ann. **318**, 227 (1901). Slosson, Amer. Chem. Journ. **29**, 289 (1903). A. Werner und Piquet, Ber. **37**, 4295 (1904). Sluiter, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **24**, 372 (1905). Wallach, Lieb. Ann. **346**, 272 (1906). O. Diels und Stern, Ber. **40**, 1631 (1907).

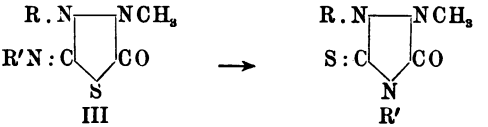
fall der soeben betrachteten Hofmannschen Umlagerung angesehen. (Siehe am Schluß dieses Kapitels.)

Hier mögen auch merkwürdige Umlagerungen von Thiobiazolen in Triazole aufgeführt werden, die M. Busch[1]) auffand. Thiobiazolonanile (I) z. B. lagern sich in Lösung und im Schmelzfluß in Endoxytriazolthiole (II) um:



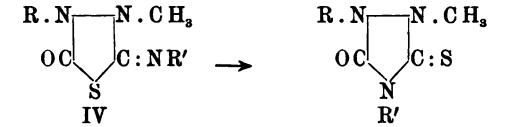
I II

Ist das Imidwasserstoffatom in I durch CH_3 ersetzt, so verläuft die Umlagerung wie folgt:



III

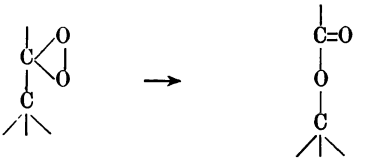
und bei den Isomeren von III, den Verbindungen IV finden analoge Umlagerungen statt:



IV

Nach Busch und Limpach sind diese Umwandlungen von Thiobiazolen in Thiotriazole sicher keine reversiblen Vorgänge, wie Nirdlinger und Acree es annahmen.

Analog der Beckmannschen Umlagerung formulierten A. v. Baeyer und V. Villiger[2]) eine von ihnen entdeckte Umlagerung von Ketonperoxyden in Säureester:



Betrachtet man diese Umlagerungen nach ihrem Resultat, so findet in allen Fällen eine Vertauschung von Atomen und Atomgruppen statt, die mit größerer oder geringerer Struktur-

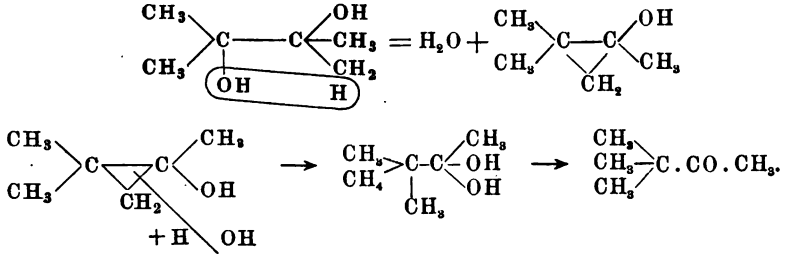
[1]) Siehe Busch und Holzmann, Ber. **34**, 320 (1901) und besonders Busch und O. Limpach, Ber. **44**, 560 (1911). — [2]) Ber. **32**, 3625 (1899).

änderung, häufig unter Austritt von H_2O, HCl, N_2 usw. verbunden ist. Oft macht man sich denn auch über den Verlauf solcher Umlagerungen einfache mechanische Vorstellungen und beschreibt ohne kausale Begründung die Tatsachen mit Worten. Bei der Umlagerung von Phenylhydroxylamin in p-Amidophenol:

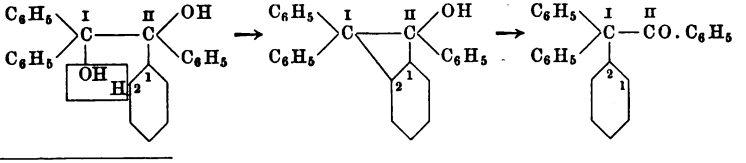
$$C_6H_5.NH.OH \longrightarrow HO.C_6H_4.NH_2$$

sagt man z. B., daß die Hydroxylgruppe im ersten Körper ihren Platz mit dem in p-Stellung befindlichen Wasserstoffatom des Benzolkernes vertauscht.

Des öfteren, besonders bei komplizierteren Umlagerungen, wurden aber auch Erklärungen versucht, die die Annahme solcher sprungweisen Vertauschungen von Atomgruppen vermieden. Man nahm an, daß beim Übergang einer Verbindung in ihr Umlagerungsprodukt Zwischenphasen entstehen, und das Schicksal einer solchen Annahme sei am Beispiel der Pinakolinumlagerung dargetan. E. Erlenmeyer sen.[1]) hielt es für möglich, daß sich bei dieser Umlagerung zuerst Wasser abspalte, wodurch ein Trimethylenderivat gebildet werde. Indem dies in anderem Sinne wieder aufgespalten wird, läßt sich die Umlagerung in strukturell kontinuierlicher Weise verstehen:



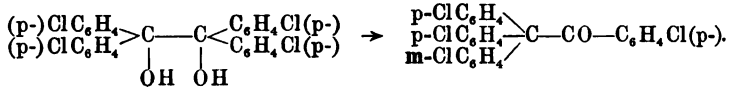
Da sich nun aber auch Tetraphenylpinakon zu einem entsprechenden Pinakolin umlagert, so müßte sich, wenn obige Interpretation im Prinzip richtig wäre, der Umlagerungsmechanismus hier wie folgt vollziehen:



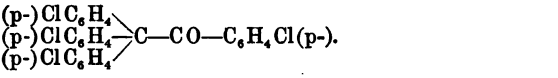
[1]) Ber. **14**, 322 (1881).

Es ist leicht ersichtlich, daß bei diesem Mechanismus der Benzolkern, der mit seiner Valenz 1 am Kohlenstoffatom II gebunden war, nach der Umlagerung mit der Valenz 2 (oder einer anderen von 1 verschiedenen) an das Kohlenstoffatom I gebunden ist. Es müßte also eine Ortsänderung in der Bindung des einen Benzolkernes stattfinden.

Da sich Zwischenprodukte nicht isolieren ließen, so prüfte Montagne[1]) die Umlagerung des p-Tetrachlorphenylpinakolins. Dieser Körper müßte sich in ein Pinakon verwandeln, bei dem ein Benzolkern das Chlor nun nicht mehr in p-, sondern — obigem Schema entsprechend — in m-Stellung enthält:

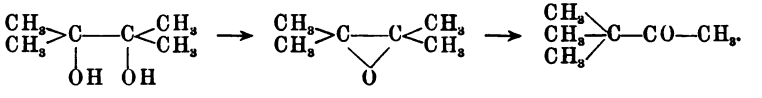


Es zeigte sich aber, daß das nicht der Fall ist, sondern daß ein Pinakon entsteht, das wieder alle vier Chloratome in p-Stellung hat, also:



Dieser Befund wurde von Acree bestätigt und damit ist die Interpretation, welche eines der besagten intermediären Zwischenprodukte annimmt, in höchstem Maße unwahrscheinlich.

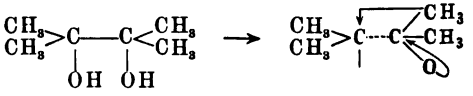
Andere Forscher[2]) nehmen als Zwischenprodukt der Umlagerung ein Oxyd an, das dem entstehenden Keton isomer ist:



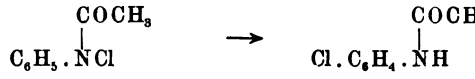
Nun sind aber Oxyde gegen wasserabspaltende Reagenzien relativ beständig, und so kam Montagne zu der Ansicht, daß bei der Pinakolinumlagerung charakterisierbare Zwischenprodukte nicht entstehen, sondern daß hier unter Wasseraustritt eine wirkliche intramolekulare Atomumlagerung stattfindet. Dabei kann die Frage entstehen, ob der Wasseraustritt vor oder nach der Umlagerung sich vollzieht. Tiffeneau[3]) kam durch das Studium jener Umlagerungen zu dem Resultat, daß die Vertauschung der Gruppen nach der Einwirkung des wasserabspaltenden Reagenzes

[1]) Recueil **24**, 105 (1905); **25**, 413 (1906). — [2]) Erlenmeyer jun., Lieb. Ann. **316**, 84 (1901); Nef, Ber. **335**, 243 (1904). — [3]) Rev. génér. 1907, 591.

stattfindet. Er gibt deshalb eine Interpretation, die nicht mehr ausdrückt, als daß zuerst 1 Mol. Wasser bei dieser Umlagerung austritt und daß sich dann die Gruppen zum Pinakon umrangieren:



Von ganz besonderer Wichtigkeit für die Kenntnis des Substitutionsprozesses im Benzolkern sind die Reaktionen, bei denen Substituenten aus der Seitenkette in den Kern wandern. Betrachten wir hier den Übergang des N-Chloracetanilids in p-Chloracetanilid:

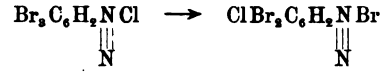


Hier konnte man annehmen, daß entweder ein Molekül auf ein anderes chlorierend einwirkt oder daß einfach eine Vertauschung von Cl- und H-Atom in einem und demselben Molekül stattfindet. Im ersten Falle müßte die Verwandlung nach den Gleichungen bi- oder polymolekularer Reaktionen verlaufen, im zweiten Falle aber eine monomolekulare Reaktion sein. Als Blanksma nun die Reaktionsgeschwindigkeit im obigen Falle messend verfolgte, fand er, daß hier eine monomolekulare Reaktion stattfindet. Analog dürften auch die anderen Wanderungen von Atomen und Atomgruppen aus der Seitenkette in den Kern als Vertauschungen innerhalb des Moleküls aufzufassen sein. Zwar hat man öfters auch Abspaltungsprodukte von Substituenten der Seitenkette beobachtet. So ward bei der Umlagerung von Phenylnitramin in o- und p-Nitranilin öfters salpetrige Säure nachgewiesen, indessen in so geringem Maße, daß diese Tatsache für die theoretischen Betrachtungen kaum in Betracht kommt. E. Bamberger, der diese Erscheinung entdeckte, sagt darüber[1]): „Bei der Fülle chemischer Spannkraft, die in dem Phenylnitramin aufgespeichert ist, kann es nicht wundernehmen, wenn bei der Auslösung derselben ein geringer Teil des Stickstoffs in Form von salpetriger Säure ausgeschieden wird, wenn dieselbe auch nicht in Form der Nitrosogruppe präformiert war."

Beim Studium der Diazoverbindungen hatte Hantzsch in Gemeinschaft mit seinen Schülern Schleissing und Jäger[1])

[1]) Ber. **30**, 2337 (1897).

gezeigt, daß bromierte Diazoniumchloride sich leicht in chlorierte Diazoniumbromide umlagern, z. B.:

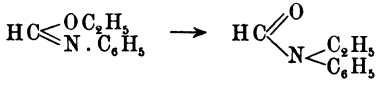


Die Bedingungen, unter denen diese eigentümliche Umlagerung stattfindet, waren die folgenden [1]): Das Umlagerungsbestreben wächst mit der Zahl der im Benzolring befindlichen Bromatome. Nur die in o- und p-Stellung befindlichen Bromatome werden gegen Chloratome ausgewechselt, nie die in m-Stellung befindlichen Bromatome. Die Umlagerung vollzieht sich in äthylalkoholischer Lösung sehr rasch, in wässeriger sehr langsam. Durch Anwesenheit freier Salzsäure wird sie mäßig, durch Steigerung der Temperatur aber sehr stark beschleunigt.

Nun war es denkbar, daß auch diese Reaktion dadurch zustande kommt, daß ein Molekül auf ein zweites Molekül einwirkt, mit anderen Worten, daß die Umwandlung eine sogenannte bimolekulare Reaktion ist. Als indessen Hantzsch und Smythe die Umlagerungsgeschwindigkeit des Tribromdiazoniumchlorids in methylalkoholischer Lösung maßen, fanden sie Konstanten, die auf eine monomolekulare und nicht auf eine bimolekulare Reaktion stimmten. Auch diese Umlagerung ist somit ein Prozeß, der sich innerhalb eines einzigen Moleküls vollzieht.

Indessen sind auch Fälle bekannt geworden, wo die Umlagerungen durch Zwischenprodukte hindurchgehen, die man unter günstigen Verhältnissen fassen kann. Als Beispiel sei hier die Umlagerung von Imidoäthern in Säureamide angeführt.

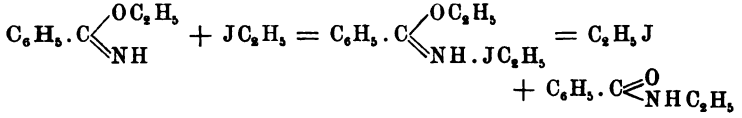
Bisubstituierte Imidoäther lassen sich nach W. Wislicenus beim Erhitzen mehr oder weniger leicht und glatt in Säureamide umwandeln [2]), z. B.:



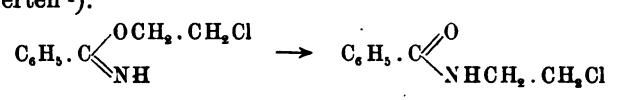
Nun fanden Wheeler und Johnson [3]), daß monosubstituierte Imidoäther durch Alkyljodide schon bei Temperaturen unter 100° in Säureamide übergehen. Hier ist man genötigt, folgenden Reaktionsverlauf anzunehmen:

---

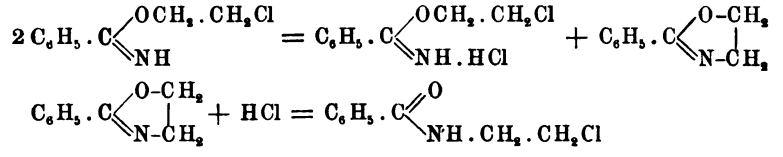
[1]) Ber. **33**, 505 (1900). — [2]) Ebend., S. 1467. — [3]) Ber. **32**, 41 (1899); Amer. Chem. Journ. **21**, 185; **23**, 140 (1900).



Analog dieser Wheeler-Johnsonschen Umlagerung verläuft die Umlagerung des Benzimido-β-chloräthylesters in β-Chloräthylbenzamid, welche Gabriel und Neumann folgendermaßen formulierten [1]):



W. Wislicenus zeigte nun [2]), daß diese Umlagerung im Sinne der Wheelerschen Interpretation durch sogenannte intramolekulare Alkylierung verläuft, wobei er die Zwischenprodukte zu fassen vermochte:



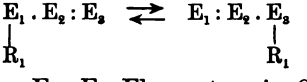
Wie man sieht, gibt es auch auf diesem Gebiete mehrere Möglichkeiten, nach denen Umlagerungen verlaufen können. Es muß von Fall zu Fall entschieden werden, ob eine intramolekulare Vertauschung von Atomen oder Atomgruppen stattfindet, oder ob mehrere Moleküle miteinander reagieren. Auch hier sind die physikalisch-chemischen Methoden von größter Bedeutung für die Ergänzung der chemischen geworden.

Was nun die Erklärung des Mechanismus jener Umlagerungen anbetrifft, die ohne faßbare Zwischenprodukte oder gar monomolekular verlaufen, so ist sie durch die Strukturchemie nicht leicht zu geben. Denn hier scheinen wirkliche, sprungartig verlaufende Dislokationen von Atomen und Radikalen vorzuliegen. Man ist in solchen Fällen gezwungen, direkte Dissoziationen von Atomen und Atomgruppen anzunehmen, und hier haben öfters Nefs Anschauungen [3]), zum Teil in modifizierter Form, Anwendung gefunden.

---

[1]) Ber. **25**, 2386 (1892). — [2]) Ber. **35**, 164, 1991 (1902). — [3]) Vgl. auch J. U. Nef, Lieb. Ann. **298**, 307 (1897); **318**, 137 (1901); Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1564 (1904) und Kap. XIV dieses Buches. Siehe weiter J. v. Braun, Ber. **38—44** und Wallach-Festschrift.

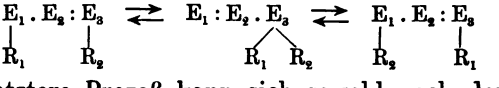
Vielfach sucht man diese Umlagerungen auch als das Resultat intramolekularer Atombewegungen darzustellen, indem man Annahmen über Form und Bewegung gewisser Atome macht. Man stellt sich dann vor, daß das Atomsystem einer umlagerungsfähigen Verbindung Bewegungen zwischen zwei oder mehreren stabilen Stadien ausführt. Dabei werden Phasen durchlaufen, die als chemische Verbindungen nicht existenzfähig sind. Vor allem ist es A. Lapworth[1]) gelungen, auf Grund der herrschenden Vorstellungen über das Kohlenstoffatom die Umlagerungserscheinungen sehr allgemein darzustellen. Seine Ausführungen, denen natürlich die Mängel aller Betrachtungen anhängen, die sich auf Bewegungsvorgänge bei Atomen beziehen, können nur kurz und mit Auswahl wiedergegeben werden. Im Anschluß an theoretische Entwickelungen Armstrongs[2]) weist Lapworth[3]) darauf hin, daß molekulare Umlagerungen (einschließlich Tautomerie und Desmotropie) nur bei ganz bestimmten Atomgruppierungen eintreten. Von diesen Atomgruppierungen seien zunächst zwei hervorgehoben, die leicht ineinander übergehen, nämlich:



(I)

Hier können E_1, E_2, E_3 Elemente wie C, N, O, S usw. sein, während R_1 und R_2 usw. Substituenten an diesen Elementen bedeuten sollen.

Wenn nun, wie das meist der Fall ist, an E_3 noch ein beweglicher Substituent R_2, wie z. B. H sitzt, so nimmt das Schema I folgende Form an:



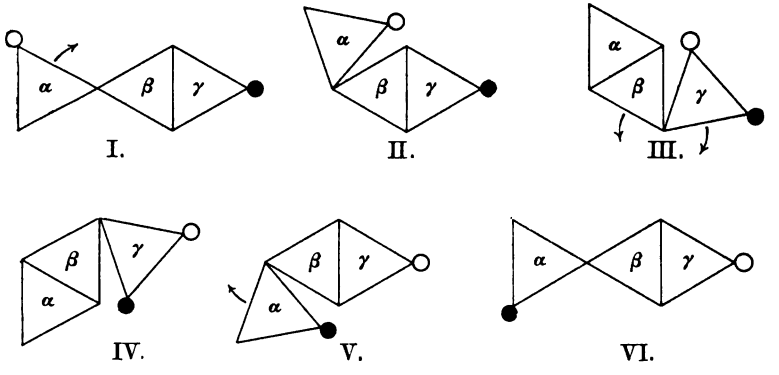
(II)

Dieser letztere Prozeß kann sich sowohl nach der einen wie nach der anderen Richtung hin vollziehen, bei tautomeren Substanzen nach beiden. Er kann je nach den Verhältnissen alle drei Stadien oder auch nur zwei durchlaufen.

Von dem Mechanismus dieser Umlagerungen gibt Lapworth[4]) ein Bild für den Fall, daß $E_1 = E_2 = E_3 = C$ ist und man das

[1]) A Possible Basis of Generalisation of Intramolecular Changes in Organic Compounds. Journ. of the Chem. Soc. London **73**, 445 (1898). — [2]) Journ. of the Chem. Soc. London **51**, 258 (1887). — [3]) Ebend. **51**, 1887 (1887). — [4]) Ebend. **73**, 445 (1898).

C-Atom als ein Tetraëder darstellt. Denkt man sich das fertige Molekül so auf die Ebene des Papiers gelegt, daß die charakteristischen Bindungen in dieser Ebene liegen, so genügt es, die aufliegenden Flächen des Tetraëders zu zeichnen. Doppelte Bindungen kennzeichnen sich dann durch Berührung der Kanten, einfache durch Aneinanderstoßen der Ecken. Für das Schema II ergibt sich dann folgendes Bild, bei dem Pfeile die Richtung angeben, in der sich die Atome bewegen müssen:



Man braucht hierbei keineswegs anzunehmen, daß die labilen Gruppen R_1 und R_2 (in der Figur ● und ○) wirklich frei werden, sondern eher, daß sie sich immer unter dem Einfluß der Anziehung von C_1 und C_3 befinden, in gewissen Augenblicken aber in der Wirkungssphäre beider stehen.

Spielt sich dieser Prozeß reversibel ab, so haben wir Tautomerie, verläuft er nur nach einer Richtung, so liegt molekulare Umlagerung (einschließlich Desmotropie) vor. Dabei kann dieser Prozeß vollständig oder nur zum Teil vor sich gehen. Folgende Reaktionen lassen sich unter dieses Schema bringen:

$E_1\ E_2\ E_3$ (R)HS . C ⋮ N Thiocyansäure	⇄	$E_1\ E_2\ E_3$ S : C : NH(R) Isothiocyansäure
$E_1\ E_2\ E_3$ (R)HO . C ⋮ N Cyansäure	⇄	$E_1\ E_2\ E_3$ O : C : NH(R) Isocyansäure
$E_1\ E_2\ E_3$ HN : C : NH Carbodiimid usw.	⇄	$E_1\ E_2\ E_3$ N ⋮ C . NHH Cyanamid usw.

$$\underset{\text{Lactim}}{HO\,\dot{C}:\dot{N}} \rightleftarrows \underset{\text{Lactam}}{O:C:\dot{N}H}$$

$$\underset{\text{Nitroso-}}{H\ddot{C}.N:O} \rightleftarrows \underset{\text{Isonitroso-}}{C:N.OH}$$

$$\underset{\text{Nitro-}}{H\ddot{C}.\ddot{N}:O} \rightleftarrows \underset{\text{Isonitro-}}{C:\ddot{N}.OH}$$

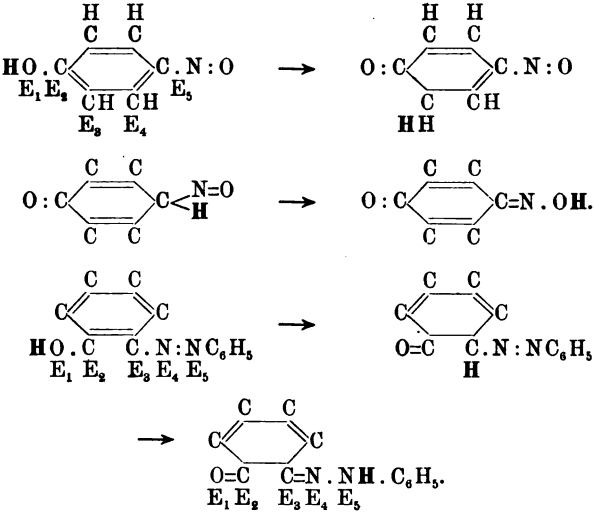
$$\underset{\text{Oxycrotonsäureester}}{HO\,\dot{C}:CH.COOC_2H_5} \rightleftarrows \underset{\text{Acetessigester}}{O:\dot{C}.CHH.COOC_2H_5}$$

$$C_2H_5O.\dot{C}:CH_2 \longrightarrow O:C.CH_2.C_2H_5$$

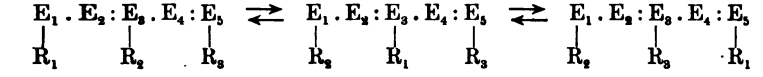
Setzt sich nun an die umlagerungsfähige Kette $R.E_1.E_2:E_3$ bei E_3 noch eine weitere ungesättigte Atomgruppe $.E_4:E_5$ an, so sind, bei analogen Bewegungen der Tetraedersysteme, folgende Verschiebungen möglich:

$$\underset{R}{E_1.E_2:E_3.E_4:E_5} \rightleftarrows \underset{R}{E_1:E_2.E_3.E_4:E_5} \rightleftarrows \underset{R}{E_1:E_2.E_3:E_4.E_5} \qquad \text{(III)}$$

Hierher gehören die Umlagerungen:

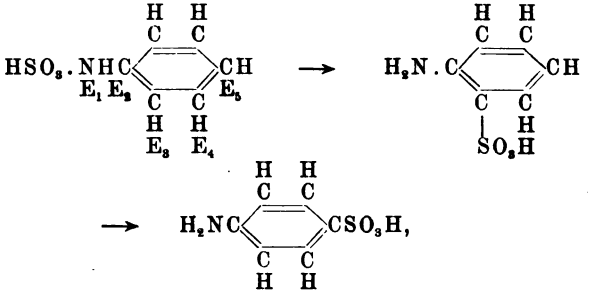


Für den Fall, daß an den Elementen E_3 und E_5 noch Wasserstoffatome oder Substituenten sich befinden, haben wir noch die weitere allgemeine Form:

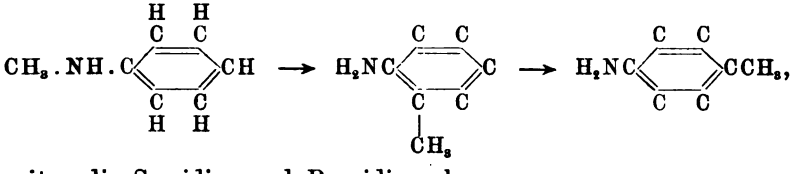


(IV)

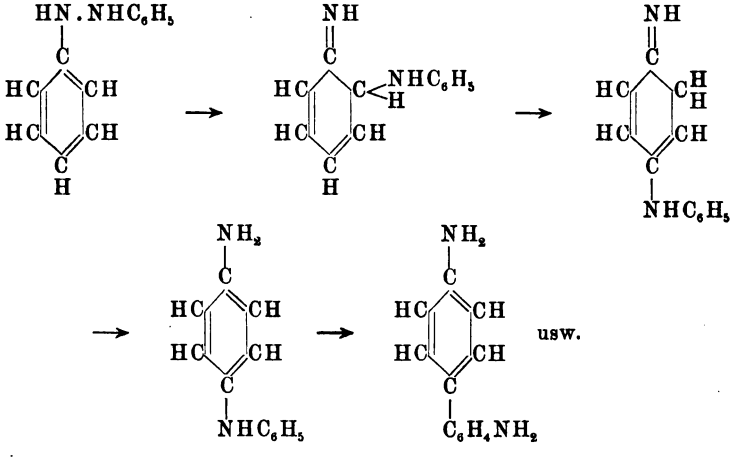
Solche Wanderungen kommen besonders bei Benzolderivaten vor und wir können unter dieses Schema jene Umlagerungen bringen, die der Sulfurierung, Nitrierung usw. des Anilins analog sind:



weiter die Bildung der Toluidine aus Monomethylanilin:



weiter die Semidin- und Benzidinumlagerung:



Läßt sich so die Entstehung von o- und p-Derivaten von einem gemeinsamen Gesichtspunkte aus betrachten, so versuchte Lapworth auch für die Substitution in m-Stellung eine Erklärung zu geben. Auf diese und auf die Atomverschiebungen, bei denen zugleich Abspaltungen einfacher Moleküle stattfinden, kann nur verwiesen werden [1]).

Anschauungen über den Mechanismus intramolekularer Umlagerungen, die ebenfalls auf intramolekularer Bewegungsfähigkeit mehrwertiger Elemente beruhen, hat auch E. Erlenmeyer jun. in Lieb. Ann. **316**, 75 (1901) entwickelt. Siehe auch Knoevenagel, l. c.

Vor einigen Jahren hat dann M. Tiffeneau [2]) in einer lesenswerten Studie diejenigen Umlagerungen behandelt, die als wirkliche intramolekulare Veränderungen zu betrachten sind. Er teilt sie in zwei große Gruppen ein. Die erste umfaßt diejenigen Umlagerungen, welche sich ohne Additions- und Eliminationserscheinungen vollziehen, wo also das Umlagerungsprodukt dieselbe prozentische Zusammensetzung hat, wie das Ausgangsmaterial (Phenylhydroxylamin in Amidophenol, Phenylsulfaminsäuren in Anilinsulfosäuren usw.). Hier ist der Mechanismus der Umlagerung nach Tiffeneau der folgende: Zuerst findet Bruch (Dissoziation) gewisser Atombindungen im Molekül statt und dann vertauschen Atome und Atomgruppen ihre Plätze.

In der zweiten großen Gruppe sind alle Fälle vereinigt, bei denen mit der Umlagerung ein Austritt von Halogenwasserstoff, Wasser, Stickstoff usw. verknüpft ist. Hier nahm man bisher meist an, daß durch den Austritt jener Verbindungen und Elemente Zwischenprodukte mit fertigen Bindungen zwischen den Atomen entstehen. Dabei wurde häufig vorausgesetzt, daß sich die Vertauschung der Gruppen durch eine Art von Kontaktwirkung des umlagernden Reagenzes schon ganz im Anfange vollzieht. Tiffeneau kommt auf Grund seiner Betrachtungen zu anderen Ansichten. Er glaubt, daß bei allen molekularen Umlagerungen die Vertauschung der Gruppen nicht im Anfange, sondern erst später stattfindet. An Stelle strukturell existenzfähiger Zwischenprodukte, die sich infolge anfänglicher Veränderungen bilden

---

[1]) l. c., S. 454. — [2]) Revue générale des Sciences pures et appliquées 1907, p. 583 ff.

sollen, nimmt er intermediäre Systeme mit freien Valenzen an, die als solche nicht existenzfähig sind, sondern sich umlagern müssen, um strukturell mögliche chemische Verbindungen zu geben.

Nach Tiffeneau setzt sich jede Umlagerung aus zwei Phasen zusammen. Zunächst bildet sich durch die umlagernden Agenzien eine Phase der Desorganisation mit strukturell nicht existenzfähigen Zwischenprodukten. Dann ordnen sich in der zweiten Phase der Reorganisation die Atome durch teilweise Umlagerung zu beständigen chemischen Verbindungen. Es ist wahrscheinlich, daß beide Phasen sich gleichzeitig abspielen.

In dem Bestreben, den Chemismus der intramolekularen Atomverschiebungen aufzuklären, suchte neuerdings G. Schröter die drei Umlagerungen, die wir als Hofmann-Curtiussche, Beckmannsche und Benzilsäureumlagerung bezeichnen, unter einem gemeinsamen Gesichtspunkte zu betrachten.

Bei der Hofmann-Curtiusschen Umlagerung hat schon J. Stieglitz[1]) vermutet, daß Zwischenprodukte mit einwertigem Stickstoff, die sich dann in Isocyansäureester umlagern, entstehen:

$$R.CO.N= \longrightarrow RN=C=O.$$

In der Tat wurde Isocyansäureester bei den Hofmannschen Umlagerungen am penetranten Geruch schon öfters festgestellt, wenn auch nicht isoliert. Auch bei der Curtiusschen Umlagerung[2]) müßte er sich bilden:

$$C_6H_5CO.N\begin{matrix}\diagup N \\ \| \\ \diagdown N\end{matrix} = N_2 + C_6H_5.CO.N= \longrightarrow C_6H_5.N=C=O.$$

In der Tat gelang es G. Schröter[3]), Carbonsäureazide fast quantitativ in Stickstoff und Isocyansäureester zu zerlegen.

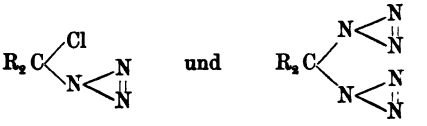
Zur Erklärung der Beckmannschen Umlagerung hat Stieglitz seinerzeit folgendes Schema gegeben:

$$\underset{\text{I}}{R_2C{=}N.OH} + HCl \longrightarrow \underset{\text{II}}{R_2C\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown N\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown OH\end{matrix}\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{III}}{R_2C\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown N=\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{IV}}{R.C\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown N.R\end{matrix}}$$

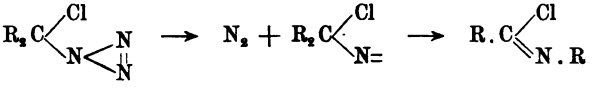
Da Zwischenprodukte zwischen I und IV zunächst nicht faßbar waren, so versuchte es Schröter mit Verbindungen, die eine

[1]) Amer. Chem. Journ. **18**, 751 (1896); **29**, 43 (1903). — [2]) S. neuerdings: Th. Curtius, Ber. **45**, 1058 (1912). — [3]) Ber. **42**, 2337, 3356 (1909); **44**, 1201 (1911).

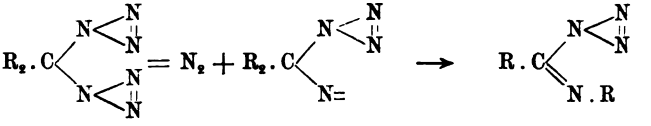
gewisse Ähnlichkeit in der Konstitution mit II haben, nämlich mit Acidchloriden oder Diaciden von Ketonen:



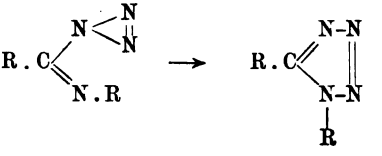
Diese Verbindungen konnten dann analog zerfallen, wie es oben bei der Beckmannschen Umlagerung angedeutet ist:



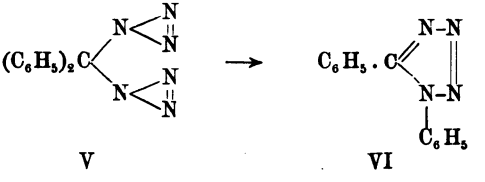
und:



Von letzterem Produkt war dann noch folgende Umwandlung vorauszusehen:



In der Tat gelang es Schröter und seinen Mitarbeitern, von Diphenylmethandiazid (V) ausgehend zum N-α-Diphenyltetrazol (VI) zu gelangen:



V VI

Inzwischen wurden von F. Henrich und Ruppenthal[1]) Additionsprodukte von Salzsäure an Oxime bei der Beckmannschen Umlagerung entdeckt. Sie zeigten aber, daß diese Additionsprodukte nichts anderes sind als salzsaure Salze der Oxime. Diese Chlorhydrate gehen beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid

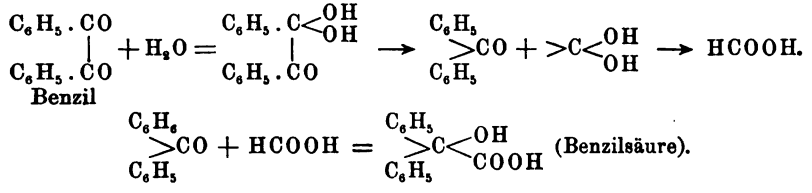
[1]) Ber. **44**, 1533 (1911). Siehe auch K. Ruppenthal, Dissertation, Erlangen 1907; ferner Schröter, Ber. **44**, 1205 (1911).

sofort in die gelben Chloride der Formel IV über, die beim Zersetzen mit Wasser die Säureanilide liefern. Im obigen Schema der Beckmannschen Umlagerung ist also die Formel des Zwischenproduktes II zu ersetzen durch $R_2C{=}\overset{H}{\overset{\diagdown}{N}}.\overset{Cl}{\overset{\diagup}{OH}}$. Nach Henrich und Ruppenthal lassen sich — soweit sie bis jetzt darauf geprüft sind — nur die Oxime mit Phosphorpentachlorid umlagern, die Chlorhydrate geben. Die Salzsäure wirkt also bei der Beckmannschen Umlagerung wirklich chemisch ein.

Die Benzilsäureumlagerung hat J. U. Nef[1]) durch folgendes Schema erklärt:

$$\underset{\text{Benzil}}{\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ | \\ C_6H_5.CO \end{matrix}} + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5.C{<}^{OH}_{OH} \\ | \\ C_6H_5.CO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ {>}CO \\ C_6H_5 \end{matrix} + {>}C{<}^{OH}_{OH} \longrightarrow HCOOH.$$

$$\begin{matrix} C_6H_6 \\ {>}CO \\ C_6H_5 \end{matrix} + HCOOH = \begin{matrix} C_6H_5 \\ {>}C{<}^{OH}_{COOH} \\ C_6H_5 \end{matrix} \text{ (Benzilsäure).}$$

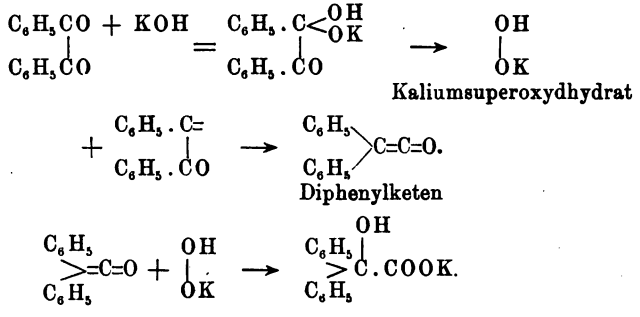


Danach hätte man aus Benzophenon und Ameisensäure Benzilsäure erhalten müssen, was bisher noch nicht gelang. Darum modifizierte G. Schröter auf Grund experimenteller Untersuchungen das Nefsche Schema folgendermaßen:

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ | \\ C_6H_5CO \end{matrix} + KOH = \begin{matrix} C_6H_5.C{<}^{OH}_{OK} \\ | \\ C_6H_5.CO \end{matrix} \longrightarrow \underset{\text{Kaliumsuperoxydhydrat}}{\begin{matrix} OH \\ | \\ OK \end{matrix}}$$

$$+ \begin{matrix} C_6H_5.C{=} \\ | \\ C_6H_5.CO \end{matrix} \longrightarrow \underset{\text{Diphenylketen}}{\begin{matrix} C_6H_5 \\ {>}C{=}C{=}O. \\ C_6H_5 \end{matrix}}$$

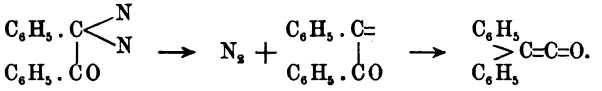
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ {>}{=}C{=}O \\ C_6H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} OH \\ | \\ OK \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ {>}\overset{OH}{\overset{|}{C}}.COOK. \\ C_6H_5 \end{matrix}$$



Die Zwischenglieder ließen sich bei der großen Reaktionsenergie des Diphenylketens nicht fassen, doch konnten Schröter und Wachendorf Diphenylketen aus Benzil erhalten, als sie vom Azobenzil ausgingen. Dies ging beim gelinden Erhitzen in einem indifferenten Lösungsmittel in guter Ausbeute unter Stickstoffabspaltung in Diphenylketen über:

---

[1]) Lieb. Ann. 298, 372 (1897).



Sind es auch nur Analogiebeweise, die G. Schröter zur Erklärung dieser Umlagerungen gibt, so bedeuten sie doch einen Fortschritt in der Auffassung dieses Gebietes.

XIII.

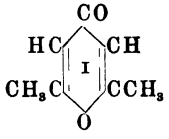
Basische Eigenschaften des Sauerstoffs.

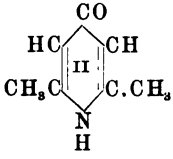
Nachdem von Blomstrand[1]) und Mendelejeff[2]) (1871) die Möglichkeit theoretisch dargetan war, daß Sauerstoff auch mehr als zweiwertig reagieren könne, zeigte Friedel 1875 auf experimentellem Wege[3]), daß sich Methyläther mit Salzsäure zu einer wohldefinierten chemischen Verbindung $(CH_3)_2O.HCl$ vereinigen kann. Indem er die Konstitution dieses Körpers diskutiert, kommt er zu dem Schluß, daß der Sauerstoff in diesen Verbindungen vierwertig fungiert. Ein Jahr später fanden A. v. Baeyer und E. Fischer[4]) eine salzartige Verbindung von Fluorescein mit Schwefelsäure und eine solche von Orcinphtalein mit Salzsäure. 1877 zog van 't Hoff in seinen „Ansichten über organische Chemie“[5]) eine Parallele zwischen Sauerstoff und Schwefel, die ja auch im periodischen System der gleichen Gruppe angehören: Wenn auch nicht so augenfällig wie beim Schwefel, treten beim Sauerstoff in manchen Derivaten neben den zwei ersten Valenzen zwei weitere hervor, die aber eine andere Natur zeigen als die ersteren. Während die ersten zwei Valenzen bestimmt negativ sind, zeigen die dritte und vierte ausgesprochen positiven Charakter. In den folgenden Jahren kamen vereinzelt immer neue Verbindungen sauerstoffhaltiger Körper mit Säuren auf und es erschienen Untersuchungen, in denen die Vierwertigkeit des Sauerstoffs auch auf physikalisch-chemischem Wege bewiesen wird[6]).

---

[1]) Chemie der Jetztzeit 1869. — [2]) Ostw. Klassiker, Nr. 68, S. 108. — [3]) Bull. Soc. chim. **24**, 166, 241. — [4]) Lieb. Ann. **183**, 1 (1876). — [5]) Ebend. **1**, 62 f. — [6]) Brühl, Ber. **28**, 2847, 2866; **30**, 163 (1897); **33**, 1710 (1900). Eine genaue historische Zusammenstellung siehe Walden, Ber. **34**, 4185; **35**, 1764 (1902).

Im Jahre 1899 fanden Collie und Tickle[1]), daß das stickstofffreie Dimethylpyron (I)



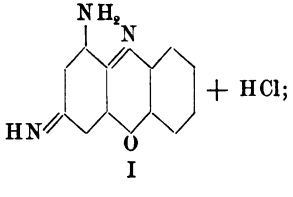


in seinem Verhalten gegen Säuren eine weitgehende Ähnlichkeit mit dem Dimethylpyridon (II) zeigt. Wie letzteres, bildet es in wässeriger Lösung mit Mineral- und anderen Säuren Salze, z. B. $(CH_3)_2C_5H_2O_2.HCl$, die sich mit Edelmetallchloriden usw. in ganz ähnlicher Weise zu komplexen Salzen vereinigen, wie die Chlorhydrate der Amine. Collie und Tickle nehmen deshalb an, daß Sauerstoff, ähnlich wie Stickstoff, nur in schwächerem Maße Residualaffinität besitzt. Da zudem beinahe alle organischen Sauerstoffverbindungen mit Säuren und Alkalien reagieren, halten die beiden Forscher es nicht für ausgeschlossen, daß diese Reaktionsfähigkeit in der Residualaffinität des Sauerstoffs ihre Ursache hat. Um die Salzbildung zu erklären, nehmen sie nun an, daß Sauerstoff in basischen Verbindungen Stickstoff, Phosphor oder Schwefel vertreten kann. Die so entstehenden Sauerstoffverbindungen sehen sie als Derivate einer hypothetischen Base: Oxoniumhydroxyd, $H_3O.OH$, an, die den Basen:

$$H_4NOH,\quad H_4POH,\quad H_3SOH,\quad H_2JOH$$

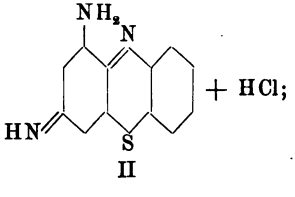
an die Seite zu stellen ist.

Ziemlich gleichzeitig war F. Kehrmann[2]) zu ähnlichen Resultaten gekommen. Drei Farbstoffe, die man damals folgendermaßen formulierte:



+ HCl;

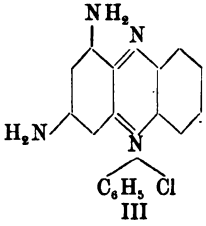
I



+ HCl;

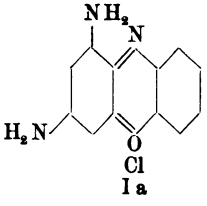
II

[1]) Journ. chem. Soc. 1899, S. 710; 1904, S. 971. — [2]) Ebend. 32, 2601 (1899). Lieb. Ann. 372, 287 (1910).

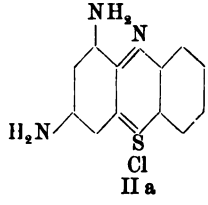


III

zeigten eine so weitgehende Ähnlichkeit in physikalischen und chemischen Eigenschaften, daß Unterschiede in der Konstitution, wie die obigen Formeln sie zeigen, nicht existieren konnten. Da III nach eingehender Experimentaluntersuchung als o-chinoide Azoxoniumverbindung erkannt war, änderte Kehrmann die Formeln von I und II nach dem Vorbilde von III in folgender Weise ab:

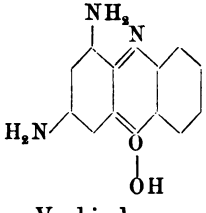


Ia

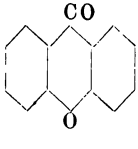


IIa

Ia erscheint danach als Chlorid der Azoxoniumbase[1]):

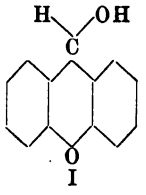


Da bei Kehrmanns Verbindungen sich noch Stickstoff im Molekül befand, so konnte eingewendet werden, daß vielleicht doch dieser und nicht der Sauerstoff die basischen Eigenschaften bedingt. Darum untersuchte A. Werner[2]) stickstofffreie Sauerstoffverbindungen auf ihr Vermögen, Salze zu bilden. Er ging aus von dem Pyronderivat Xanthon:



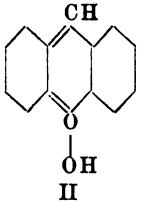
[1]) Vgl. Kehrmann und Löwy, Ber. **44**, 3006 (1911). — [2]) Ber. **34**, 3300 (1901).

Durch Reduktion geht dies leicht über in Xanthhydrol:



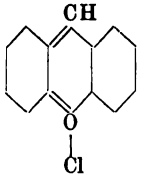
I

und dieser Körper bildet mit Säuren Salze, aber nicht nach Formel I, sondern nach der isomeren folgenden:



II

Darum nennt Werner die erstere Formel Pseudoxanthoniumbase, letztere die echte Xanthoniumbase. Die gelben Lösungen des Xanthhydrols und seiner Derivate in Säuren enthalten also Salze, wie z. B.



die sich zwar in fester Form als solche nicht gewinnen ließen, wohl aber als Doppelsalze mit $FeCl_3$, $PtCl_4$, $HgCl_2$ usw. isolierbar waren[1]).

Nun wurden die Fälle häufiger, wo der vierwertige Sauerstoff zur Erklärung neuer Reaktionen herangezogen wurde[2]). Aber erst die Arbeiten von A. v. Baeyer und V. Villiger verliehen der Frage eine weittragende und allgemeine Bedeutung[3]). Sie wiesen auf experimentellem Wege eine völlige Analogie des Sauerstoffs mit dem Stickstoff bei der Salzbildung nach, indem sie zeigten: 1. daß die Sauerstoffsalze keine Additionsprodukte der

[1]) Vgl. neuerdings F. Kehrmann und J. Knop, Ber. **44**, 3505 (1911). — [2]) Siehe Willstätter, Ber. **33**, 1636 (1900). — [3]) Ber. **34**, 2679, 3615 (1901); **35**, 1201 (1902).

Säuren an doppelte Bindungen sind; 2. daß dieselben Einflüsse, welche die Basizität des Stickstoffs erhöhen oder verkleinern, in demselben Sinne auch auf die Basizität des Sauerstoffs einwirken, z. B.:

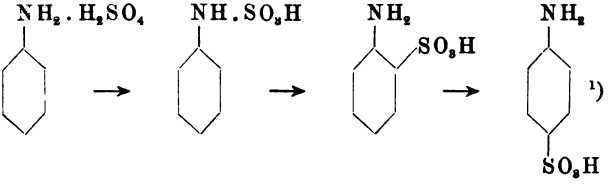
H_3N	H_2O
Base	neutral
$(C_2H_5)_3N$	$(C_2H_5)_2O$
starke Base	schwache Base usw.;

3. gelang es ihnen nachzuweisen, daß der Sauerstoff in jeder Bindungsform basische Eigenschaften zeigt. Einerlei, ob er ätherartig, als Hydroxyl oder in doppelter Bindung mit Kohlenstoff gebunden ist, stets zeigt er sich befähigt, mit Säuren Salze zu bilden, indem er zwei neue Valenzen bestätigt. Die Kunst bestand hier darin, passende Säuren ausfindig zu machen und v. Baeyer und Villiger fanden die komplexen Säuren (Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure, Kobalticyanwasserstoffsäure, Platinchlorwasserstoffsäure usw.) als besonders geeignet, auch sehr schwache Basizität nachzuweisen. Neuerdings fand K. A. Hofmann[1]), daß die Überchlorsäure vorzüglich kristallisierende schwer lösliche Oxoniumsalze ($\equiv O \cdot ClO_4$) gibt und in dieser Hinsicht allen anderen Säuren überlegen ist. Sie ist nach den Untersuchungen dieses Forschers überhaupt ein vorzügliches Reagenz auf schwach basische Substanzen. Mit den komplexen Säuren gaben zahlreiche Äther, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren, Säureester meist wohl definierbare, salzartige Verbindungen, und es zeigte sich, daß diese Körper sich in ihrem Verhalten in nichts von Salzen schwacher stickstoffhaltiger Basen unterscheiden. Damit kam es zur allgemeinen Erkenntnis, daß die Eigenschaft, die beim Stickstoff schon längst augenfällig wurde, nämlich unter gewissen Einflüssen aus dem dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand überzugehen, auch dem Sauerstoff eigen ist, nur geht er aus dem zweiwertigen in den vierwertigen Zustand über. Es sind also basische Eigenschaften, die das Sauerstoffatom zu zeigen vermag.

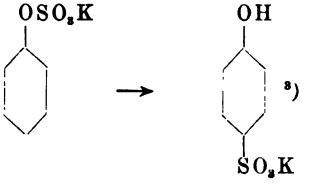
Auch auf eine noch andere Art läßt sich meines Erachtens die Analogie zwischen Sauerstoff und Stickstoff erweisen. Durch die schönen Untersuchungen von E. Bamberger[2]) ist nachgewiesen worden, daß bei der Sulfurierung von aromatischen Aminen

[1]) In Gemeinschaft mit Metzler, Lecher, Roth und Höbold, Ber. **43**, 178, 183, 2630 (1910). — [2]) Ber. **30**, 654, 2274 (1897).

und speziell des Anilins der Angriff der Schwefelsäure zuerst an der Amidogruppe stattfindet. Das gebildete Sulfat spaltet leicht Wasser ab und geht in Sulfaminsäure über und in dieser erfolgt der Transport der Sulfogruppe aus der Seitenkette in den Kern durch molekulare Umlagerung:



Beim Phenol beobachtete Baumann[2]) bereits 1878 eine ganz ähnliche Reaktion, als er fand, daß phenolschwefelsaures Kali durch Erhitzen in das Kaliumsalz der Phenol-p-sulfosäure verwandelt wird:



Um nun noch dem Einwande zu begegnen, daß jene Sauerstoffsalze Molekularverbindungen sind, ähnlich wie die Pikrate aromatischer Kohlenwasserstoffe, wies besonders Walden[4]) auf physikalisch-chemischem Wege nach, daß die Verbindungen des Dimethylpyrons mit Säuren Elektrolyte, also wirkliche Salze sind. Waldens Versuche erstreckten sich 1. auf den Birotationsrückgang des Traubenzuckers in Gegenwart von Dimethylpyron (Nachweis von Hydroxylionen); 2. auf die Verteilungskoeffizienten von Pikrinsäure bzw. Pikrinsäure und Dimethylpyron zwischen Wasser und Benzol; 3. auf die Gefrierpunktserniedrigung von reiner

[1]) Analog wie die Sulfurierung verläuft die Nitrierung (vgl. E. Bamberger, l. c.); vermutlich auch die Bromierung usw., s. a. H. Wieland, Ber. **40**, 4269 (1907). — [2]) Ber. **11**, 1909 (1878); s. a. Schmitt, Journ. f. prakt. Chem. **31**, 409 (1885); Claisen und Hasse, Ber. **33**, 3780 (1901) usw. — [3]) Es liegt nahe, anzunehmen, daß bei der Sulfurierung des Phenols auch zuerst ein Sauerstoffsalz des Phenols mit Schwefelsäure (etwa $C_6H_5O \cdot H_2SO_4$) gebildet wird, das aber sofort unter den üblichen Reaktionsbedingungen durch den ebenfalls nicht isolierbaren Schwefelsäurephenylester in die Sulfosäure verwandelt wird. — [4]) Ber. **34**, 4189 (1902); **35**, 1764 (1903). Vgl. auch Sackur, Ber. **35**, 1242 (1902).

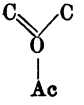
Salzsäure bzw. Salzsäure und Dimethylpyron in wässeriger Lösung; 4. auf die Ermittelung der elektrischen Leitfähigkeit von Dimethylpyron allein, sowie Dimethylpyron mit einer Säure (Pikrinsäure) a) in flüssigem Schwefeldioxyd, b) in Acetonitril, c) in Wasser.

Es ergab sich, daß Dimethylpyron eine schwache Base ist, stärker basisch als Harnstoff, aber wesentlich schwächer als Anilin. Zugleich ist das Dimethylpyron auch eine schwach saure Verbindung. Es vermag also sowohl Wasserstoff- als auch Hydroxylionen in gewissen Lösungen zu bilden, es ist ein amphoterer Körper.

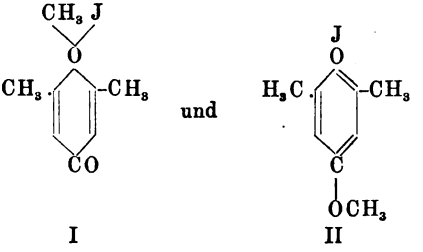
Der Sauerstoff zeigt somit basische Eigenschaften und man nimmt jetzt allgemein an, daß seine Salze mit Säuren ammoniumartige Salze sind. Diese Verbindungen, in denen der Sauerstoff also vierwertig reagiert, nennt man Oxoniumverbindungen[1]).

Viele Oxoniumsalze formuliert man so, daß sie den Salzen tertiärer Stickstoffbasen entsprechen, also

andere lassen sich den quaternären Stickstoffbasen vergleichen und haben folgende Formel:



Diese zwei Möglichkeiten kamen in Betracht, als Kehrmann[2]) beim Dimethylpyron ein wohlcharakterisiertes Jodmethylat erhalten hatte:



I II

A. v. Baeyer fand nun[3]), daß die Formel II am besten mit dem chemischen Verhalten des Jodmethylats in Einklang steht.

[1]) E. Wedekind, Ber. **38**, 421 (1905). — [2]) Ber. **39**, 1299 (1906). — [3]) Ber. **43**, 2337 (1910); vgl. auch K. A. Hofmann, Ber. **43**, 2630 (1910).

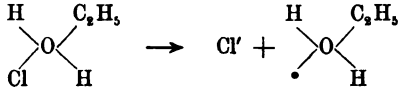
Mit Recht wird darauf hingewiesen[1]), daß man die Eigenschaft des Sauerstoffs bei gewissen Reaktionen aus dem zweiwertigen in den vierwertigen Zustand überzugehen, zur genaueren Erklärung mancher Reaktionen heranziehen kann und daß so Bilder von dem Verlauf der Reaktionen entstehen, die wahrscheinlicher sind, als die bisher üblichen. Die Esterbildung erklärt man durch die Gleichung:

$$CH_3.COOH + HOC_2H_5 = CH_3.COOC_2H_5 + H_2O.$$

Durch diese Interpretation ist es nicht verständlich, warum die Esterifizierung durch Säuren, also durch Wasserstoffionen, so beschleunigt wird. Nun wies H. Goldschmidt[2]) bei seinen Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Esterbildung nach, daß sich bei der Esterifizierung zuerst ein Wasserstoffion an den Alkohol addiert, wodurch das Ion $(C_2H_5)OH_2^{\cdot}$ gebildet wird. Dieses kann dann mit der Säure in folgender Weise reagieren:

$$C_2H_5OH_2^{\cdot} + CH_3.COOH = CH_3.COOC_2H_5 + H_2O + H^{\cdot}.$$

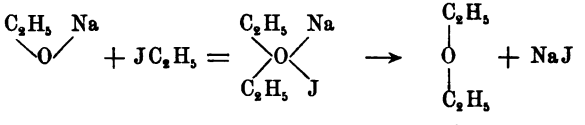
Primär wird demnach bei der Esterifizierung Säure, z. B. HCl, sich an den Sauerstoff des Alkohols anlagern und sekundär dissoziiert das so entstandene Oxoniumsalz in die Ionen:



Analog ist es mit der Ätherbildung aus Jodmethyl und Natriumalkoholat. Der bisherigen summarischen Erklärung durch die Gleichung:

$$C_2H_5ONa + JC_2H_5 = C_2H_5OC_2H_5 + NaJ$$

wird man noch eine Zwischenphase einschieben müssen, denn zunächst wird sich Jodmethyl an den Sauerstoff des Alkoholats addieren und ein Oxoniumsalz bilden, das dann nach einer anderen Richtung hin zerfällt:



Weitere Beispiele s. l. c. und H. Goldschmidt, Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 581 (1908).

---

[1]) H. Kauffmann, „Die Valenzlehre", S. 185 ff. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 581 (1908).

XIV.

J. U. Nefs theoretische Ansichten.

Zu Anfang der neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts trat der amerikanische Chemiker J. U. Nef[1]) mit Arbeiten hervor, die an der Hand experimentellen Materials den damals herrschenden Theorien der organischen Chemie scharf zu Leibe gingen. In einer Zeit, wo die Skeptiker an diesen Theorien zwar keineswegs verstummt, aber in Anbetracht der erstaunlichen Erfolge der herrschenden Theorie doch stiller geworden waren, erhob sich damit eine Stimme, die auch diejenigen Ansichten verwarf, welche gleichsam ruhende Pole im Wandel der theoretischen Erklärungen gewesen waren. Daß er die damaligen Ansichten über Tautomerie negierte, hätte kein allzu großes Aufsehen erregt, aber er versagte auch den neuen Errungenschaften über die Stereochemie des Stickstoffs seine Anerkennung und verwarf vor allem zwei Grundannahmen, die die wertvollsten Dienste geleistet hatten und noch leisteten, nämlich die konstante Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und die sogenannte Substitution oder Metalepsie bei chemischen Umsetzungen. Vor allem bekämpfte er die letztere, bezeichnete sie als unlogisch, behauptete, daß diese seit Anfang der dreißiger Jahre mitgeführte Hypothese an der Verwirrung schuld sei, die in der organischen Chemie herrsche und sucht sie in jeder Weise ad absurdum zu führen. Man sieht, nach Sprache und Gebärden der reinste Typus eines Revolutionärs.

Hat Nef nun an Stelle der alten, zuweilen zweifelsohne unzureichenden, theoretischen Hilfsmittel neue bessere setzen können? Er hat es in redlichem Bemühen versucht.

Die Grundlagen seines theoretischen Systems bilden vor allem die Annahme wechselnder Wertigkeit beim Kohlenstoff und eine schärfere Hervorhebung von Additionsprozessen bei Reaktionen der organischen Chemie. Das waren damals keineswegs durchaus neue Gedanken. 1884 hatte v. Baeyer, l. c., ausdrücklich

[1]) Lieb. Ann. **258**, 261 (1890); **266**, 52 (1891); **270**, 267 (1892); **280**, 291 (1894); **287**, 265 (1895); **298**, 202 (1897); **309**, 126 (1899); **318**, 1, 137 (1901); **335**, 191, 247 (1904); **357**, 214 (1907). — Eine schöne Zusammenstellung von J. U. Nefs Ansichten findet sich in seinem Vortrag: On the Fundamental Conceptions Underlying the Chemistry of the Element Carbou. Journ. of the Amer. Chem. Soc. **26**, 1549 (1904); s. auch ebend. **30**, 645 (1908).

betont, „der Kohlenstoff ist in der Regel vierwertig“, und auch bei Cyanverbindungen hielten einzelne zweiwertigen Kohlenstoff für wahrscheinlich. Die Bedeutung von Additionsreaktionen bei organischen Reaktionen hatte dagegen Michael bereits mehrfach hervorgehoben. Aber es gelang Nef, diese Punkte zu verallgemeinern, experimentell zu festigen und durch die Hinzunahme weitgehender Dissoziation zu einem theoretischen System umzugestalten, das viele Reaktionen zu umfassen vermag und plastisch genug ist, sich neuen anzupassen.

Zunächst wies Nef nach, daß mehrere Gruppen von organischen Verbindungen zweiwertigen Kohlenstoff enthalten. Kohlenoxyd war schon immer als ein Beispiel unzweifelhaft zweiwertigen Kohlenstoffs aufgeführt und auch mit der bekannten Phrase vererbt worden, daß die Ausnahme nur die Regel bestätige. Jetzt zeigt Nef, daß in einer ganzen Reihe von Verbindungen die Ausnahme zur Regel wird. Er wies überzeugend nach, daß außer Kohlenoxyd auch Alkyl- und Arylisocyanide R.N=C, Blausäure HNC, Knallsäure HONC und deren Salze, sowie mono- und dihalogensubstituierte Acetylene zweiwertigen Kohlenstoff enthalten. Die oft bedeutende Reaktionsfähigkeit, Giftigkeit usw. dieser Verbindungen ist eine Äußerung des zweiwertigen Kohlenstoffs.

Die Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs gehören zu der großen Körpergruppe der ungesättigten Verbindungen. Sie manifestieren ihre chemische Aktivität speziell dadurch, daß sie andere Substanzen anziehen und neue Moleküle bilden, in denen die Valenz des Kohlenstoffs von zwei auf vier steigt. Solche Reaktionen nennt Nef Additionsreaktionen.

Ein Molekül kann nun ein Kohlenstoffatom mit zwei latenten Valenzen, z. B. R.N=C oder auch R.N=C$\square$ enthalten, wobei $\square$ ausdrücken soll, daß zwei Valenzen des Kohlenstoffs sich gegenseitig abgesättigt haben. Dies kann nach Nef nicht von selbst irgend eine chemische Aktivität zeigen. Das gleiche gilt auch von einem System, das doppelt oder dreifach gebundene Atome enthält, z. B. CH_2=CH_2, CH≡CH und auch von gesättigten Systemen wie CH_4 usw.

Diese Substanzen zeigen vielmehr deshalb chemische Aktivität, weil sie sich zu einem größeren oder kleineren Betrage in einem dissoziierten Zustande befinden. Eine gewisse Menge Alkylisocyanid R.N=C$\square$ z. B. enthält in sehr geringer Menge Moleküle

mit freien Affinitäten, wie R.N=C=, und diese dissoziierten Moleküle sind im dynamischen Gleichgewicht mit den inerten der Formel R.N=C⌐.

Aus der verschiedenen Reaktionsfähigkeit von alkylierten und arylierten Isocyaniden geht hervor, daß das Verhältnis dissoziierter und nicht dissoziierter Moleküle ein wechselndes ist. Die Geschwindigkeit der Additionsreaktionen bei ungesättigten Körpern kann der Prozentzahl dissoziierter Moleküle proportional gesetzt werden. Ähnlich verhält es sich natürlich mit den verschiedenen Gliedern der Olefin- und Acetylenreihe, und auch Methan z. B. ist bei gewöhnlicher Temperatur in sehr geringem Maße dissoziiert in der folgenden Weise:

$$CH_4 \rightleftarrows CH_3\cdot + H\cdot; \quad CH_4 \rightleftarrows CH_2\colon + 2H\cdot.$$

Nach Nef hängt die chemische Reaktionsfähigkeit völlig von diesem Dissoziationsprozeß ab. Wenn Reaktionen sehr langsam verlaufen, so ist der Prozentsatz der Dissoziation sehr gering[1]) und umgekehrt.

Am Beispiel der Isocyanide möge nun gezeigt werden, wie deren Reaktionen sich viel allgemeiner und übersichtlicher mit zweiwertigem Kohlenstoff erklären lassen, als durch die früheren Interpretationen. Die dissoziierten Teile der einwirkenden Stoffe greifen an den zweiwertigen Kohlenstoffatomen mit dissoziierten Valenzen an und die Reaktionen verlaufen wie folgt:

1. Einwirkung von Halogenen:

$$RN{=}C{=} + \begin{matrix}Cl{=}Cl\\ |\ \ |\end{matrix} \longrightarrow RN{=}C\begin{matrix}Cl\\ \|\\ Cl\end{matrix} \longrightarrow RN{=}C\begin{matrix}Cl\\ \diagdown\\ \diagup\\ Cl\end{matrix}$$

2. Einwirkung von Säurechloriden, wie R.CO.Cl, ClCOCl usw. führt zu:

$$R.N{=}C{<}\begin{matrix}Cl\\ COR'\end{matrix} \qquad \begin{matrix}R.N{=}C{<}\begin{matrix}Cl\\ CO\\ Cl\end{matrix}\end{matrix} \text{ usw.}$$

Diese Reaktionen finden oft schon bei niederer Temperatur statt.

3. Sauerstoff und Schwefel binden sich doppelt an die Valenzen:

$$R.N{=}C + O = R.N{=}C{=}O \text{ usw.}$$

In analoger Weise addieren sich 4. u. 5. usw. primäre Amine und Hydroxylamine zu:

$$R.N{=}C{<}\begin{matrix}H\\ NHX\end{matrix} \quad \text{und} \quad R.N{=}C{<}\begin{matrix}H\\ NHOH\end{matrix}$$

---

[1]) l. c.

Alkohole zu:

$$R.N{=}C{<}^{H}_{OX}$$

Merkaptane zu:

$$R.N{=}C{<}^{H}_{SX} \text{ usw.}$$

Besonders interessant ist aber die Einwirkung von wasserfreien Säuren in wasserfreien Lösungsmitteln. Früher nahm man an, daß der Stickstoff der Angriffspunkt der Säure wäre, kam aber damit zu keiner stichhaltigen allgemeinen Erklärung der experimentellen Ergebnisse. Nef verlegt den primären Angriffspunkt der Säure nicht an den Stickstoff, sondern an das zweiwertige Kohlenstoffatom und gibt folgende Erklärung der komplizierteren Reaktion:

$$R.N{=}C{=} + HX \longrightarrow R.N{=}C{<}^{H}_{X} \qquad (I)$$

$$R.N{=}C{=} + {}^{H}_{X}{>}C{=}N.R \longrightarrow R.N{=}C{<}^{X}_{CH{=}N.R} \qquad (II)$$

$$R.N{=}\overset{X}{C}{-}CH{=}NR + 2H{-}X \longrightarrow R.NH.\overset{X_2}{C}{-}CHX{-}NHR \qquad (III)$$

Die auffallendste Eigenschaft dieser Additionsprodukte an Isonitrile: $R.N{=}C{<}^{X}_{Y}$ ist aber ihr niedriger Dissoziationspunkt. Das so vierwertig gewordene Kohlenstoffatom ist nicht imstande, X und Y über gewisse Temperaturgrenzen hinaus festzuhalten. Es gibt infolgedessen für jeden Fall eine Temperatur, die sowohl mit der Natur und mit der Masse von X und Y, also auch mit derjenigen anderer Substituenten wechselt, bei welcher das vierwertig gewordene Kohlenstoffatom wieder zweiwertig wird:

$$R.N{=}C{<}^{X}_{Y} \rightleftarrows R.N{=}C{=} + XY.$$

Die Valenz des Kohlenstoffs ist also unterhalb der Dissoziationstemperatur ein Gleichgewichtsphänomen. Zwischen vierwertigem und zweiwertigem Kohlenstoff existiert ein dynamisches Gleichgewicht. Der Punkt völliger Dissoziation wechselt indessen in weiten Grenzen; beim Formaldehyd $O{=}C{=}H_2$ beträgt er $+600^{\circ}$, beim Formylchlorid, $O{=}C{<}^{H}_{Cl}$, dagegen -20°. Für jede Verbindung existiert bei jeder Temperatur ein gewisser Prozentsatz der Dissoziation.

Die Additionsprodukte bei Isonitrilen entstehen nur für kurze Zeit und sind infolgedessen schwer oder nicht isolierbar. Die kontinuierliche Dissoziation solcher Produkte erzeugt natürlich

dissoziierte Alkylisocyanide, die sich miteinander kondensieren können:

$$x\,R.N{=}C{=} \longrightarrow (R.N{=}C)x$$

und häufig harzartige Polymerisationsprodukte bilden. In dieser Polymerisationsfähigkeit liegt vermutlich der Grund, warum es bisher unmöglich war, freies Methylen zu isolieren, obgleich es in CH_4, CH_3OH, CH_3Cl usw. stets in kleiner Menge vorhanden ist. Dies Methylen und seine Derivate spielen aber nach Nef bei vielen Fundamentalreaktionen der organischen Chemie eine große Rolle und von seinen diesbezüglichen Vorstellungen mögen einige Beispiele gegeben werden.

Bei den Verbindungen mit zweiwertigem Kohlenstoff wurde bereits auseinandergesetzt, daß sie sich in gewissen Temperaturgrenzen in einem Gleichgewichtszustand z. B. folgender Art befinden:

$$R.N{=}C\square \rightleftarrows R.N{=}C{=},$$

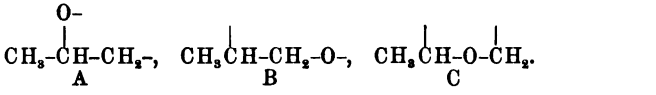
der mit der Temperatur veränderlich ist. Zum Teil sind die disponibeln Valenzen also untereinander gesättigt, latent, zum Teil sind sie frei. Analog ist es auch bei den anderen ungesättigten Verbindungen. Hierher gehören zunächst solche, bei denen zwei gleiche oder verschiedene Atome durch zwei oder drei Affinitäten miteinander vereinigt sind, wie Olefine, Acetylene, Chlor $Cl{\equiv}Cl$, Sauerstoff $O{=}O$, Aldehyde $\overset{R}{H}{>}C{=}O$, usw. usw. und solche, welche geschlossene Ringe enthalten, wie Trimethylen $\overset{CH_2}{\diagup\diagdown}\!CH_2{-}CH_2$, Propylenoxyd $CH_3.\overset{O}{\diagup\diagdown}\!CH{-}CH_2$ usw.

Alle diese Verbindungen manifestieren ihre chemische Aktivität in gleicher Weise. Wie ist dabei der Mechanismus?

Nach Nef stellt eine ungesättigte Verbindung mit latenten Valenzen ein ähnlich gesättigtes System dar, wie z. B. ein Paraffin. Sie kann per se keine chemische Aktivität zeigen. Wenn eine Verbindung Reaktionsfähigkeit zeigt, so enthält sie dissoziierte Partikeln, um so mehr, je reaktionsfähiger sie ist. Wie wir sahen, nimmt Nef an, daß in einer chemischen Verbindung, je nach Natur und äußeren Bedingungen, ein dynamischer Gleichgewichtszustand zwischen dissoziierten und nicht dissoziierten Molekülen besteht. Überwiegen die nicht dissoziierten Teile die dissoziierten sehr stark, so kann eine Verbindung chemisch völlig träge sein. Sie

wird desto reaktionsfähiger, je mehr dissoziierte Moleküle entstehen. Wenn der Prozentsatz dissoziierter Partikeln nun sehr groß wird, so wächst auch die Möglichkeit, daß sie sich miteinander verbinden, d. h. polymerisieren können. Aus diesem Grunde lassen sich viele ungesättigte Verbindungen gar nicht als einfache Moleküle fassen oder sie polymerisieren sich bald.

Auf analoger Basis lassen sich auch die Umlagerungen verstehen. Nach Nef muß z. B. Propylenoxyd teilweise dissoziiert sein, z. B. wie folgt:

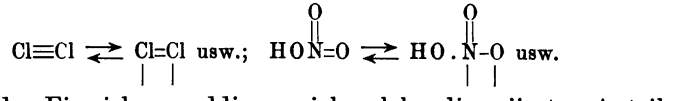


Aus seinen Reaktionen kann man schließen, daß Propylenoxyd mehr A als B und C enthält. Wenn man Propylenoxyd erhitzt oder mit katalytisch wirkenden Substanzen behandelt, so nimmt die Dissoziation zu und erstreckt sich auch auf Wasserstoffatome an Kohlenstoff. Bei bestimmten Verhältnissen rangieren sich dann die Atome anders. Aus Propylenoxyd entsteht dabei zu $^2/_3$ Propionsäurealdehyd $CH_2.CH_2.CHO$, zu $^1/_3$ Aceton $CH_3.CO.CH_3$.

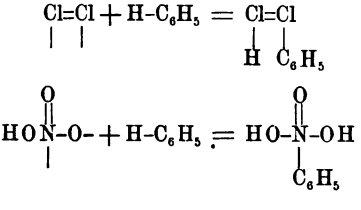
Bisher erklärte man die Einwirkung von Halogenen, konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure auf Benzolderivate, auf Grund der Hypothese von der Substitution oder Metalepsie. Anders Nef. Nach ihm ist Benzol auch bei gewöhnlicher Temperatur in sehr kleinem Prozentsatz in Wasserstoff und Phenyl usw. gespalten:

$$C_6H_6 \rightleftarrows C_6H_5\cdot + H\cdot,$$

ebenso ist es mit den Molekülen von Chlor, Salpetersäure usw.:



Bei der Einwirkung addieren sich solche dissoziierten Anteile zunächst aneinander:



Diese Additionsprodukte zerfallen dann in $HCl + C_6H_5Cl$ einerseits und $H_2O + C_6H_5NO_2$ andererseits.

Einheitliche Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff zu erhalten, scheint Nef unmöglich. Gombergs Triphenylmethyl ist bimolekular und enthält einen sehr kleinen Prozentsatz von aktivem Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C-$ in dynamischem Gleichgewicht mit bimolekularen Aggregaten [1]).

Bei den Verbindungen mit zweiwertigem Kohlenstoff wurde bereits auseinandergesetzt, daß sie in gewissen Temperaturgrenzen in einem Gleichgewichtszustand z. B. folgender Art:

$$R.N{=}C\square \rightleftarrows R.N{=}C{=}$$

sich befinden. Zum Teil sind die Valenzen des zweiwertigen Kohlenstoffs in solchen Verbindungen also latent, zum Teil frei. Analog ist es mit anderen ungesättigten Verbindungen, bei denen zwei homogene oder heterogene Atome benachbart oder entfernter voneinander durch zwei oder drei Affinitäten vereinigt sind, wie Olefine, Acetylene, Chlor Cl≡Cl, Sauerstoff O=O, Aldehyde $\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!>\!C{=}O$, Trimethylen $\begin{matrix}CH_2\\ \diagup\quad\diagdown\\ CH_2{-}CH_2\end{matrix}$, Propylenoxyd $CH_3.\begin{matrix}CH\\ \diagup\quad\diagdown\\ CH_2{-}O\end{matrix}$ usw.

Durch seine Untersuchungen kam nun Nef zu der Überzeugung, daß besonders Methylen und seine Derivate sich leicht bilden und intermediäre Zwischenprodukte bei vielen Fundamentalreaktionen der organischen Chemie sind. Bei primären und sekundären Alkoholen, sowie Alkylhaloiden können durch Abspaltung von Wasser und Halogenwasserstoff Produkte mit Methylen- und Olefindissoziation sich bilden, z. B.:

$$CH_3.CH_2OH\begin{matrix}\nearrow CH_3.CH{=}\\ \searrow CH_2{-}CH_2\\ \qquad\ |\quad\ |\end{matrix}$$

Aus vielen Versuchen fand Nef, daß diese Körper primär stets Methylen- und nicht Olefindissoziation erleiden. Da nun der Punkt völliger Dissoziation bei diesen Verbindungen fast durchweg niedrig liegt, so kann man annehmen, daß auch bei gewöhnlicher Temperatur partielle Dissoziation entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}H\\X\end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!C{=}+HX$$

[1]) Siehe oben.

stattfindet. Nef hält es nun für höchst wahrscheinlich, daß primäre und sekundäre Alkohole, Alkylhaloide usw. bei allen Reaktionen mit Salzen, Ammoniak, Metallen, Benzol usw. nicht als gesättigte, sondern als dissoziierte Moleküle reagieren. Einige Beispiele mögen dies erläutern.

Äthylalkohol entzündet sich nicht von selbst an der Luft. Er kann infolgedessen keinen hohen Prozentsatz Alkyliden $CH_3.CH=$ enthalten, denn dies verbindet sich augenblicklich mit Sauerstoff. Wenn wir aber die Dissoziation des Äthylalkohols durch katalytische Agentien, wie Enzyme, Platinschwamm usw., vergrößern, so findet leicht Oxydation bis zur Essigsäure statt.

Daß Aldehyde stark reduzierend wirken, liegt daran, daß sie Oxalkylidenpartikel $\begin{matrix}R\\HO\end{matrix}>C=$ als Dissoziationsprodukte enthalten, die kraft ihres zweiwertigen Kohlenstoffs das Bestreben haben, sich leicht mit Sauerstoff zu verbinden.

Äthylalkohol gibt mit Salpetersäure Glyoxal, Glyoxylsäure und Oxalsäure. Nef interpretiert diese Reaktion mit Hilfe seiner Dissoziationstheorie wie folgt:

$$\begin{matrix}O\text{-}N.OH\\|\ \ |\end{matrix} + H\text{-}CH_2.CHO = \begin{matrix}HON\text{-}OH\\|\\CH_2.CHO\end{matrix} \longrightarrow H_2O + \begin{matrix}NOH\\\|\\CH\text{-}CHO\end{matrix}$$

Der so gebildete Isonitrosoacetaldehyd zerfällt dann durch Hydrolyse und Oxydation in die oben aufgeführten Produkte.

Auch der Verlauf der Einwirkung von wässerigem und von festem Ätzkali auf Aldehyde und primäre Alkohole läßt Nef auf Methylendissoziation schließen.

Äthylalkohol gibt bei 250° mit einem Überschuß von Kaliumhydroxyd quantitativ Wasserstoff und essigsaures Kali:

$$CH_3.\begin{matrix}\diagup H\\CH\\\diagdown OK\end{matrix} + 2KO\text{-}H \longrightarrow CH_3.CH= + 3KO\text{-}H$$

$$\longrightarrow CH_3.CH(OK)_2 + H_2 + KOH \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\KO\end{matrix}>C= + 2H\text{-}OK + H_2$$

$$\longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\KO\end{matrix}>C(OK)_2 + 2H + H_2 \longrightarrow 2H_2 + CH_3.C(OK)_3 \text{ usw.}$$

Bei der Behandlung von Äthylhaloiden mit alkoholischem Kali oder mit trockenem Natriumalkoholat und mit ebensolchem Silberoxyd entsteht Äthyläther. Diese Reaktion wurde seit Williamson auf Grund doppelter Umsetzung oder geringer

Ionisation erklärt. Nef nimmt an, daß Halogenalkyl zum Teil gespalten ist in:

$$CH_3.CH=+HHal.$$

Der Halogenwasserstoff setzt entweder Alkohol oder Wasser in Freiheit, die dann mit dem Äthyliden wie folgt reagieren:

$$CH_3.CH=+H\text{-}OC_2H_5 \longrightarrow CH_3.CH_2.OC_2H_5$$

bzw.

$$2\,CH_3.CH=+H_2=O \longrightarrow \begin{matrix} & & H \\ & CH_3.CH & \\ & & O \\ & CH_3.CH & \\ & & H \end{matrix}$$

Die Ätherbildung aus Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure oder Phenylsulfonsäure erklärt aber Nef mit seiner Theorie wie folgt:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows SO_3 + H_2O$$

$$\begin{matrix} O_2S\text{-}O \\ | \quad | \end{matrix} + H\text{-}OC_2H_5 = \begin{matrix} SO_2\text{-}OH \\ | \\ OC_2H_5 \end{matrix}$$

Dieser saure Ester erleidet nun bei 140° — der günstigsten Temperatur für die Ätherbildung — starke Dissoziation in H_2SO_4 und Äthyliden. Dies aber vereinigt sich mit Alkohol zu Äther:

$$CH_3.CH=+H\text{-}OC_2H_5 = CH_3.CH_2.O.C_2H_5.$$

Dies sind nur wenige Beispiele, weitere wurden in anderen Kapiteln gebracht bzw. müssen in Nefs Arbeiten nachgelesen werden.

Kurz faßt Nef die Grundlagen seiner Ansichten folgendermaßen zusammen: Die Valenz des Kohlenstoffs ist nicht konstant. Bei bestimmten Temperaturen, die mit der Natur der an Kohlenstoff gebundenen Atome oder Gruppen variiert, wird das Kohlenstoffatom zweiwertig. In gewissen Temperaturgrenzen herrscht dann ein dynamisches Gleichgewicht zwischen zwei- und vierwertigem Kohlenstoff. Die Existenz von organischen Verbindungen mit zweiwertigem Kohlenstoff ist sicher erwiesen; die Methylenchemie spielt eine große Rolle in vielen Fundamentalreaktionen der organischen Chemie.

Die Annahme der Substitution oder Metalepsie, die seit 1833 ein Führer bei der Interpretation organischer Substanzen war, ist nicht länger haltbar. Sie muß ersetzt werden durch die Annahme einer Dissoziation im weitesten Sinne. Im Grunde gibt

es nur zwei Klassen von organischen Verbindungen: gesättigte und ungesättigte. Bei Ausschluß der Ionenreaktionen findet bei der Reaktion zwischen zwei Substanzen zunächst immer Addition statt. Das eine Molekül, das ungesättigt und teilweise dissoziiert ist, nimmt das zweite Molekül auf, weil es partiell in zwei aktive Teile dissoziiert ist. Das so entstehende Additionsprodukt zerfällt dann in neue Moleküle.

Heutzutage sind die Nefschen Beweise für die Existenz von Verbindungen mit zweiwertigem Kohlenstoff ziemlich allgemein anerkannt. Das gleiche kann man von seinen anderen theoretischen Spekulationen, besonders von der Methylenchemie, nicht behaupten. Es ist vor allen Dingen bis jetzt noch nicht gelungen, Methylenverbindungen vom Typus des Methylens darzustellen, so viele dahin zielende Versuche auch gemacht worden sind [1]). Meist wurden allerdings Körper erhalten, die man als Polymerisationsprodukte der zu erwartenden Methylenverbindung auffassen kann. In einigen Fällen bestätigten sich indessen Nefs Erklärungen auf Grund der Annahme intermediärer Methylenverbindungen nicht [1]). Immerhin sind Nefs Interpretationen in hohem Maße beachtenswert, werden des öfteren auf Reaktionen, besonders auf Umlagerungen, angewendet und bilden hierbei vielfach die plausibelste Erklärung.

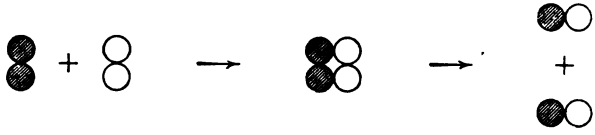
XV.

A. Michaels System.

Schon van 't Hoff hatte 1878 in seinen „Ansichten über organische Chemie" darauf hingewiesen [2]), daß man manche Reaktionen, die damals als Substitutionsvorgänge aufgefaßt wurden, durch Additionsreaktionen erklären könne. Zu der gleichen Ansicht kam A. Michael durch systematische Experimentaluntersuchungen. Seine Forschungen brachten ihn zu der Überzeugung, daß überhaupt Additionserscheinungen in der Chemie eine viel größere Rolle spielen, als man bisher annahm und daß sie oft als Einleitungs- und Übergangsstadium für andere Zersetzungen dienen. Ein zutreffendes Bild für chemische Umsetzungen unter intermediärer Addition hatte Kekulé bereits vor mehr als fünfzig

[1]) Vgl. H. Staudinger u. O. Kupfer, Ber. **44**, 543, 2194 (1911); ferner Schröter, Ber. **42**, 2345 (1909). — [2]) Bd. I, S. 225, 244.

Jahren gegeben. Wir haben es bereits S. 121 kennen gelernt und bringen es hiermit in Erinnerung:



Freilich hätte man des öfteren Zwischenprodukte, wie sie dem Bilde während der Umsetzung entsprechen, erhalten müssen. Das war aber lange Zeit in nicht genügend einwandfreiem Maße möglich und erst neuerdings mehren sich die Anzeichen für ihre allgemeine Existenz. So zwingt das Studium der Erscheinungen mehr und mehr zur Annahme solcher intermediären lockeren Verbindungen, und Emil Fischer hat dieser allgemeinen Empfindung 1907 mit den Worten Ausdruck verliehen: „... es bricht sich immer mehr die Überzeugung Bahn, daß allgemein, auch bei gewöhnlichen Substitutionsvorgängen vorübergehende Additionen stattfinden, wie es schon Kekulé u. a. für wahrscheinlich erklärt haben" [vgl. seine Abhandlung „Zur Kenntnis der Waldenschen Umlagerung[1])"]. Emil Fischer hat denn auch, wie wir S. 125 ff. sahen, diese Idee bereits weiter ausgebaut. Auch bei den katalytischen Wirkungen kommt man auf die alte Annahme, daß zunächst eine intermediäre Zwischenverbindung von Katalysator und Substrat entsteht, zurück, da sie in den meisten Fällen den Tatsachen am besten entspricht[2]).

Neuerdings werden die Methoden zahlreicher, mit denen man solche Zwischenprodukte nachweisen kann. Außer auf die schon besprochenen optischen Methoden sei noch auf die sogenannte thermische Analyse[3]) hingewiesen. Sie wurde bereits von R. Kremann[4]), Ph. Guye und Schülern, Holleman[5]), sowie J. Schmidlin[6]) für die organische Chemie nutzbar gemacht.

[1]) Ber. **40**, 495 (1907); siehe auch Walden, Ber. **32**, 1850 (1899). — [2]) G. Bredig, Ber. **41**, 754 (1908); ebend. auch Lit. — [3]) S. R. Kremann, „Über die Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen" in Bd. **14** der Sammlung chem. u. techn.-chem. Vorträge, S. 213 ff. (1909). — [4]) Wien. Monatshefte **25**, 1215 (1904); **27**, 125 (1906); **28**, 44, 79 (1907) usw. — [5]) Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, S. 26 ff. und a. a. O. Leipzig 1910. — [6]) Schmidlin und Rud. Lang, Ber. **43**, 2806 (1910); **45**, 899 (1912).

A. Michael, von der Allgemeingültigkeit des Kekuléschen Bildes überzeugt, suchte nun den treibenden Kräften nachzuspüren, die dieses allgemeine Schema chemischer Reaktionen verwirklichen, und er knüpft da an, wo das Affinitätsproblem seinen sichersten Halt hat, an der Energetik. Seine Versuche, Valenz und Verlauf chemischer Vorgänge auf die Energieverhältnisse der Atome zurückzuführen, sind in einer Anzahl von Abhandlungen niedergelegt[1]). Hier können nur die Grundzüge der Michaelschen Theorie klargelegt und damit eine Einleitung in das Studium derselben gegeben werden. Um Mißverständnisse bei den zum Teil subtilen Begriffsbestimmungen und Ausführungen zu vermeiden, führe ich öfter als sonst die eigenen Worte des Autors an.

Jedes Atom stellt eine gewisse Menge potentieller chemischer Energie dar. Jedes ungesättigte (freie) Atom hat ein mehr oder weniger ausgebildetes Streben nach einem Zustand größerer Stabilität. Wenn es keine anderen Atome findet, so verbindet es sich eventuell mit einem oder mehreren Atomen gleicher Art. Indem sich so z. B. zwei Atome Chlor zu einem Molekül vereinigen, wird ihre freie Energie zum Teil in Wärme verwandelt. Ein nicht unerheblicher Teil freier Energie bleibt aber dem Chlormolekül erhalten. Bromatome und Brommoleküle weisen einen analogen, allerdings geringeren Überschuß freier Energie auf, und in ähnlicher Weise ist es mit allen Atomen und mit allen Molekülen homogener und heterogener Atome.

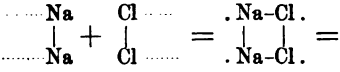
Das Bestreben der Atome, sich untereinander zu verbinden, nennt Michael Polymerisation, und er legt dar, wie dieselbe eine periodische Funktion des Atomgewichtes ist. Auf diese sehr interessanten Ausführungen kann hier nur verwiesen werden[2]).

Wenn sich nun z. B. Natrium mit Chlor umsetzt, so geschieht das im Lichte der Kekulé-Michaelschen Auffassung wie folgt: Kommt ein Molekül Natrium in die Anziehungssphäre eines Chlormoleküls, so ziehen sich die freien Energien der Metallatome und Halogenatome stark an. Sie verschmelzen zu einem Doppelmolekül. Da sich nun aber Natrium und Chlor derart gegen-

---

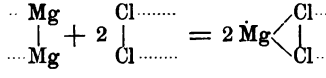
[1]) Journ. f. prakt. Chem. **37**, 523 (1888); **40**, 179 (1891); **60**, 286, 409 (1899); **68**, 487 (1903); **75**, 105 (1907); siehe auch **33**, **34**, **36**, **38**, **39**, 203, 2138, 2143, 2149, 2153, 2157, 2569 (1906). „Stereoisomerism and Law of Entropie", Americ. Chem. Journ. **1908**, 1. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. **60**, 293 ff. (1899).

seitig sättigen, daß die gebundene Energie zwischen den gleichartigen Atomen im Doppelmolekül nicht mehr ausreicht, um sie zusammenzuhalten, so zerfällt das Doppelmolekül in zwei Moleküle Kochsalz. Deutet man die freie Energie durch punktierte, die gebundene durch ausgezogene Striche an, so können wir den obigen Prozeß wie folgt darstellen:



Bei dieser Umsetzung wird nicht nur die freie Energie der Natrium- und Chloratome in gebundene Energie und Wärme verwandelt, sondern ihre gebundene Energie verschwindet mehr oder weniger, um als gebundene Energie zwischen Natrium und Chlor und wohl zum Teil auch als Wärme aufzutreten.

Bei anderen Umsetzungen ist — der Natur der Elemente entsprechend — der Ausgleich nicht so vollständig. Wenn z. B. Chlormoleküle auf ein Magnesiummolekül wirken, so wird bei ihrer Reaktion zwar die Anziehung zwischen den Magnesiumatomen aufgehoben, aber der Zusammenhang der Chloratome untereinander kann nicht völlig durch die Energie der schwächeren Magnesiumatome vernichtet werden. Es wird deshalb nach Michael hier ein Molekül gebildet, in dem nicht nur zwischen den Chloratomen ein Rest der ursprünglichen, gebundenen Energie wirksam ist, sondern dieselben müssen bedeutend mehr freie chemische Energie besitzen als das Chloratom des Kochsalzmoleküls:



Dagegen neutralisieren sich die Atome von Magnesium und Sauerstoff bei ihrer Vereinigung fast völlig, und aus diesem Grunde ist das Magnesiumoxyd ein chemisch so indifferenter Körper. Im Gegensatze hierzu vermag der Sauerstoff bei den Alkalimetallen die gebundene Energie der Metallatome nicht mehr völlig aufzuheben, und es entstehen daher Oxyde, deren Metallatome nicht allein an Sauerstoff, sondern auch aneinander unmittelbar gebunden sind usw.

Während man also bisher annahm, die Valenz wäre ein Maß für die gesamte Affinität des Atoms, ist sie nach Michael „lediglich ein rohes Maß für die Resultante der gebundenen, mittelbar

oder unmittelbar wirkenden chemischen Kräfte, die am Atom zur Geltung kommen [1])".

Nun kam Michael weiter zu der Überzeugung, daß die Vorgänge, die sich beim Ausgleiche der atomaren chemischen Verwandtschaften abspielen, mit dem allgemeinen Bestreben der Säuren, sich zu neutralisieren, in Beziehung zu setzen sind. „Der bekannte Satz, daß jedes System zu derjenigen Anordnung strebt, bei welcher das Maximum der Entropie erreicht wird, läßt sich zur Verfolgung organischer Vorgänge gebrauchen, wenn man im obigen Satz chemische Neutralisation an die Stelle von Entropie bringt, namentlich bei solchen Reaktionen mit Erfolg, bei denen ungesättigte Atome ins Spiel kommen, da in solchen Fällen die günstigere der möglichen Neutralisationsphasen sich vorhersehen läßt." Dies sogenannte Michaelsche Neutralisationsprinzip kann man kurz folgendermaßen aussprechen: „Jedes chemische System strebt zu der Anordnung, bei der das Maximum chemischer Neutralisation erreicht ist [2])."

Die Gegensätze, die nun zu einer Neutralisation gehören, sucht Michael in erster Linie in den Atomen selbst. Er unterscheidet positive und negative kleinste Teilchen. Stark negative Elemente sind die Halogene, besonders Chlor, schwächer negativ sind bereits Sauerstoff und Stickstoff. Als stark positive Elemente müssen Kalium und Natrium gelten. Magnesium und Silber sind schon schwächer, ganz schwach positiv ist Quecksilber.

Jede chemische Verbindung, auch wenn sie nach den Valenzformeln als gesättigt anzusehen ist, enthält noch freie chemische Energie in größerem oder geringerem Betrage, da sich die freien Energien der Atome kaum je vollständig gegeneinander auszugleichen vermögen. Die freie chemische Energie aber bedingt zusammen mit den Affinitätsverhältnissen das chemische Potential eines Systems. „Die Bedeutung dieses Begriffes geht aus folgendem Satze hervor: Damit eine Reaktion zustande kommen kann, bedarf es eines hinreichenden chemischen Potentials. Dieses ist abhängig von zwei Faktoren, erstens freier chemischer Energie und zweitens Affinität zwischen den aufeinander reagierenden Atomen; weder das eine noch das andere vermag für sich allein eine Reaktion zu bewirken [3])".

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **68**, 489 (1903). — [2]) Ebend. **60**, 292, 300 (1899). — [3]) Lieb. Ann. **363**, 21 ff. (1908).

Die Eigenschaften des Kohlenstoffs stehen in voller Übereinstimmung mit seiner Stellung im periodischen System der Elemente. Darauf hat schon van 't Hoff hingewiesen[1]). Er hatte betont, daß der Kohlenstoff an dem Wendepunkte der verschiedensten Elementarpaare steht, woraus sich seine Fähigkeit erklärt, sich mit den meisten anderen Elementen zu verbinden. Nun wird aber die chemische Beschaffenheit eines Elements von den von ihm gebundenen Atomen beeinflußt, und van 't Hoff führte aus, daß der Kohlenstoff bei seiner relativen Indifferenz äußerst empfindlich gegen solche Einflüsse sein müsse und daß sich seine Eigenschaftsveränderungen in der Richtung dieser Einflüsse bewegen. Jedes Element vermag somit unter entsprechenden Bedingungen seinen Charakter dem Kohlenstoff mehr oder weniger mitzuteilen. Diese für das Verständnis der organischen Chemie ungemein wichtige, ja grundlegende Eigenschaft des Kohlenstoffs nennt Michael ganz zutreffend seine „chemische Plastizität“[2]). Nur das positive Element Wasserstoff läßt sich in der gleichen Eigenschaft dem Kohlenstoff einigermaßen an die Seite stellen. In seinem Grundcharakter ist der Kohlenstoff ein schwach negatives Element. „Der positiv-negative Gegensatz zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff ist offenbar nicht erheblich, und dies ist wohl der Grund, daß schon geringe Veränderungen in der Konstitution organischer Verbindungen die Eigenschaften derselben so wesentlich beeinflussen[3])“.

Besondere Vorstellungen entwickelt dann Michael noch über den ungesättigten Charakter. Aus der Erfahrung, daß freies Methyl nicht existiert, folgt, daß drei an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome die Selbstpolymerisationsfähigkeit des Kohlenstoffs nicht aufheben können. Indem Methyl sich mit Methyl verbindet, treten die vorher ungesättigten Kohlenstoffatome in den Zustand chemischer Verbindung. Gleichzeitig findet eine Veränderung in den chemischen Verhältnissen von Kohlenstoff und Wasserstoff statt. „Nimmt man von jedem der Kohlenstoffatome des Äthers je ein Wasserstoffatom weg, so kann die vorher gegen diese Wasserstoffatome gebrauchte Energie zum Teil in vermehrte Atombewegung der Kohlenstoffatome, zum Teil zur Verstärkung der Selbstsättigung derselben und zum Teil auch zur

[1]) Ansichten über die organische Chemie I, S. 280; II, S. 242 (1878—1881). — [2]) Journ. f. prakt. Chem. **60**, 325 (1899). — [3]) Ebend. **37**, 522 (1888).

Überführung einer anderen Verwandtschaftsbeziehung desselben zu den übrigbleibenden Wasserstoffatomen gebraucht werden.“ In der vermehrten Selbstsättigung der Kohlenstoffatome liegt der Grund dafür, daß die ungesättigten Kohlenstoffatome des Äthylens sich nicht polymerisieren. „Es liegt auf der Hand, daß, wenn mehrere Kohlenstoffatome in einem Molekül gleichzeitig ungesättigt werden, solche Beziehungen der vermehrten Selbstsättigung zwischen den am nächsten liegenden, also zwischen den direkt verbundenen Atomen, eintreten müssen, und daß ferner, wenn eine ungerade Zahl solcher ungesättigter Atome vorhanden ist, die vereinzelten ungesättigten Atome von zwei Molekülen mit einfacher chemischer Bindung zusammentreten werden, ausgenommen den Fall, daß dieser Kohlenstoff unter sehr stark negativen Einflüssen steht. Nach dieser Auffassung des Ungesättigtseins ist ein solches zweigliederiges Atomsystem nicht allein eine Aufspeicherung von potentieller chemischer Energie, sondern in demselben hat auch die Selbstsättigung der betreffenden ungesättigten Atome zugenommen [1]).“ In diesem Sinne will Michael den Begriff des Ungesättigtseins für jedes ungesättigte Atomsystem verstanden wissen.

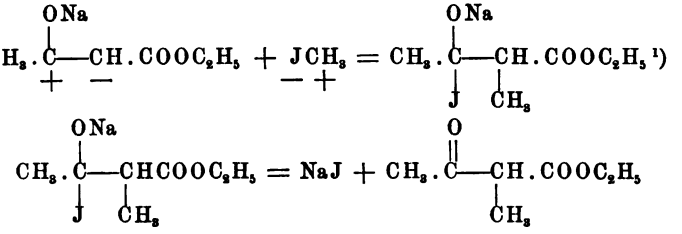
Indem die Elemente der anorganischen Chemie sich in mannigfachster Weise miteinander vereinigen, entstehen oft chemische Verbindungen, bei denen gewisse Atome im Molekül ausgeprägtere positive oder negative Eigenschaften haben, z. B. Natracetessigester, $CH_3.\overset{\overset{ONa}{|}}{\underset{+\,-}{C}}-CHCOOC_2H_5$, und überhaupt Verbindungen mit den Atomgruppen:

$$CH_2.\overset{\overset{OMe}{|}}{\underset{+\,-}{C}}-C-; \qquad CH_2-\overset{\overset{OMe}{|}}{\underset{+\,-}{C}}-NH; \qquad =\overset{\overset{OMe}{|}}{\underset{+\,-}{N}}-O.$$

Wirkt z. B. Jodmethyl auf Derivate dieser Typen ein, so wird die Trennung des Jods vom Methyl hauptsächlich durch die Verwandtschaft von Me(tall) zu Jod, verbunden mit dem an Metall gebundenen Sauerstoff, oder von einem der ungesättigten Atome zum Methyl bedingt. „Je positiver das Metall ist, desto mehr geht die Reaktion zugunsten der Verbindung von Methyl

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **60**, 298 (1899).

mit dem negativsten der ungesättigten Atome vor sich, da die Verwandtschaft des direkt mit dem Metall verbundenen Sauerstoffs zum positiven Methyl relativ bedeutend mehr vermindert wird, als die eines räumlich viel entfernteren ungesättigten Atoms. Es wird daher in diesem Falle die Tendenz nach Verbindung des ungesättigten Atoms mit Methyl vergrößert. Wenn man dagegen die Verwandtschaften der ungesättigten Atome in irgend einer Weise so abändert, daß ihre Affinität zum Methyl mehr als die des Metall-Sauerstoffs verringert wird, so wird durch diese Änderung die Tendenz der Reaktion, durch Substitution zu erfolgen, begünstigt. Mit Natracetessigester und Methyljodid geht die Reaktion unter Bildung von C-Homologen vor sich.“ Daher entsteht Methylacetessigester entweder durch Addition und Abspaltung in der folgenden Weise:



oder es gewinnen die Verwandtschaften von Natrium zum Jod und des Methyls zu dem relativ negativsten der ungesättigten Kohlenstoffatome die Oberhand. „Ersetzt man Methyl im Natracetessigester durch das relativ negative Carboxyläthyl, so nimmt die Verwandtschaft von dem an Metall gebundenen Sauerstoff zum Methyl zu, während die Polymerisationsfähigkeit des ungesättigten Methinkohlenstoffatoms abnimmt; es wird daher die Substitution begünstigt, und in der Tat ist die Bildung von

[1]) Einmal glaubte Michael [siehe Ber. **38**, 3220 (1905)] solche Additionsverbindungen, die dem Bilde II in Kekulés Schema entsprechen würden, erhalten zu haben, als er Chloressigester auf Natracetessigester und Natriummalonester einwirken ließ. Indessen zeigte C. Paal [siehe Ber. **39**, 1436 (1906)], ohne an der Existenzmöglichkeit solcher Additionsverbindungen zu zweifeln, daß in dem vorliegenden Falle „der Einwirkung des Chloressigesters auf den Natriummalonester in normaler Weise die Bildung von Chlornatrium und Äthenyltricarbonsäureester stattgefunden hat; nur wird bei Anwesenheit von Benzol das Kochsalz nicht kristallinisch abgeschieden, sondern bleibt in kolloidaler Lösung“. Was Michael somit für eine Additionsverbindung gehalten hatte, war nichts anderes als eine Adsorptionsverbindung des Chlornatrium-Organosols.

C-Homologen und Kaliumoxalessigester schwierig und nur mit geringer Ausbeute ausführbar. Wenn im Kaliumoxalessigester nur wenig Streben zur Kohlenstoffhomologie vorliegt, so muß durch Ersatz von Kalium durch das weniger positive Silber die O-Homologie begünstigt werden, und wirklich erhält man Methoxylfumarsäureester reichlich auf diese Weise [1])". „Wendet man den Begriff der chemischen Plastizität des Kohlenstoffs auf obige Auffassung der Acetessigestersynthese an, so sind die beobachteten Verschiedenheiten noch leichter verständlich. Im Natriumacetessigester ist Metallsauerstoff und Methinkohlenstoff in der gleichen Stellung gegen Methyl; ersetzt man diese Gruppe nun durch das negative Carboxäthyl, so findet beim Methinkohlenstoff eine relativ viel größere Negativitätserhöhung statt als beim Metallsauerstoff, und bei der Einwirkung von Methyljodid wird die Möglichkeit der C-Bindung desto geringer."

So setzte Michael an die Stelle der alten Anschauungen über die doppelten Umsetzungen neue, auf das Neutralisationsprinzip gestützte, und gab folgende allgemeine Regel: „Die günstigste Neutralisation bei jeder Umsetzung wird dadurch erreicht, daß die mit den ausgeprägtesten chemischen Eigenschaften begabten Atome oder Radikale sich vereinigen; im Falle die reagierenden Körper keine ungesättigten Atome oder Atomsysteme mit sogenannter doppelter Bindung mit gleichzeitiger Möglichkeit eines Sättigungswechsels unter denselben enthalten, so verbinden sich die übrigbleibenden Reste. Anderenfalls hängt der weitere Verlauf der Reaktion von den Affinitätsverhältnissen der Atome ab, die sich an dem Umsatz beteiligen können" [2]).

Nun wies schon van 't Hoff darauf hin [3]), daß bei der Gesamtverwandtschaft, die zwei Atome im Molekül aufeinander ausüben, nicht allein die Natur der Atome (positiv-negativer Gegensatz) in Betracht kommt, sondern auch ihre räumliche Stellung. Man kann die Gesamtverwandtschaft deshalb zergliedern in eine mittelbare, durch direkte Bindung oder durch andere Atome vor sich gehende, und in eine unmittelbare, räumliche Wirkung. Für die Reihenfolge der räumlichen Entfernung gibt

[1]) l. c., S. 320. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. **60**, 324 (1899). — [3]) Ansichten über organische Chemie **1**, 284; **2**, 252.

Michael bei Fettderivaten normaler Struktur ein Schema, zu dessen Verständnis folgendes vorhergeschickt sei. In Anlehnung an die Genfer Nomenklatur wird eine Kette von Atomen derart mit Ziffern versehen, daß, von einem C-Atom ausgehend, nicht nur die Kohlenstoffatome, sondern auch die anderen Atome Nummern erhalten, z. B.:

$$\begin{array}{cccccccc} 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & & \\ H_2 & H_2 & H_2 & H_2 & H_2 & H_2 & & \\ C & -C & -C & -C & -C & -C & - & . \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & & \end{array}$$

Nach unseren jetzigen Kenntnissen wird dann der gegenseitige Gesamteinfluß, der von einem Atom gegenüber allen anderen Atomen im Molekül ausgeübt wird, am besten durch folgende Stellungsskala der Atome dargestellt:

1—2—3—5—6—4—7—(9—10—11)—8.

Durch 1—2 werden direkt miteinander verbundene Atome bezeichnet. Der Grad der Wirkung nimmt hierbei der Reihe entsprechend ab.

Denken wir uns z. B im CH_4 eines der (positiven) Wasserstoffatome durch ein Kohlenstoffatom ersetzt, so wird in $\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}$ der Methankohlenstoff $\overset{1}{C}$ wesentlich negativer sein als vorher. Treten aber an $\overset{2}{C}$ drei Wasserstoffatome, so lehrt das Verhalten von $\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}\overset{3}{H}_3$, daß $\overset{1}{C}$ nun positiver ist als in CH_4. Das kann nur daher kommen, daß der Gesamteinfluß von $\overset{3}{H}_3$ größer ist als der von $\overset{2}{C}$ allein. „Während die Stellungen 2 und 3 von der allergrößten Bedeutung sind, findet man, daß 4 untergeordneter ist, und zwar spielt sie eine geringere Rolle als 5 und 6. Der Grund dieser Verhältnisse ist darin zu suchen, daß der mittelbare Einfluß von 4 geringer als 3 ist und ungleich weniger bedeutet als 2; bei der Stellung 4 spielt sogar der mittelbare Einfluß eine so untergeordnete Rolle, daß man für die meisten Fälle 4—5—6—7 als gleichbedeutend annehmen darf. Offenbar handelt es sich von der Stellung 4 an weit mehr um die unmittelbare räumliche Entfernung der Atome und daher kommt es, daß 5 und 6 einen bedeutenderen Gesamteinfluß als 4 auf 1 ausüben.“ Die relativen Stellungen von 9, 10 und 11 untereinander sind unsicher und überhaupt ist die Skala nur nach dem augenblicklichen Stand unserer Kenntnisse zusammengestellt.

Die Ameisensäure:

$$\overset{1}{H}\overset{2}{O}\overset{3}{C}\overset{4}{H}$$
$$\overset{}{}\overset{}{}\overset{}{O}\overset{}{}$$

ist von den Säuren der Reihe $C_nH_{2n+1}.COOH$ weitaus die stärkste. Ersetzt man das Wasserstoffatom 4 durch CH_3, so entsteht:

$$\overset{1}{H}\overset{2}{O}\overset{3}{C}\overset{4}{C}\overset{5}{H_3}.$$
$$\overset{}{}\overset{}{}\overset{}{O}\overset{}{}\overset{}{}$$

Hier befinden sich ein Kohlenstoffatom in der untergeordneten Stellung 4, drei (positive) Wasserstoffatome aber in der bedeutungsvollen Stellung 5. Die abgeleitete Säure muß deshalb bedeutend schwächer sein als die ursprüngliche, und in der Tat ist die Affinitätskonstante K der Essigsäure rund zwölfmal kleiner als die der Ameisensäure. Ein solcher Sprung in der Stärke der Säuren kann sich bei den gesättigten einbasischen Fettsäuren nicht wiederholen, denn bei der Ableitung der Propionsäure aus der Essigsäure handelt es sich um den Ersatz von einem Wasserstoffatom durch den negativen Kohlenstoff. Dabei kommt Kohlenstoff in die wichtige fünfte Stelle, drei neue Wasserstoffatome aber in die wenig einflußreiche Stelle 6. (Weitere Beispiele s. Journ. f. prakt. Chem. **60**, 333 ff.)

Diese Ideen Michaels wurden neuerdings von C. G. Derick[1]) auf eine quantitative Basis gestellt und berichtigt. Für das beste Maß der Affinität hält Derick den Wechsel der freien Affinität, wie er durch die Affinitätskonstante K (Ionisationskonstante) bei Säuren und Basen zum Ausdruck kommt. Er zeigte, daß die freie Energie der Ionisation für negativ substituierte einbasische Säuren der Fettreihe in wässeriger Lösung (bei 25°) sich additiv aus den getrennten Wirkungen jedes Atoms im Molekül zusammensetzt. Daraus folgt, daß die Stellung eines negativen Substituenten in einer Fettsäure mit Sicherheit bestimmt werden kann, wenn der Einfluß des in Frage stehenden Substituenten bekannt ist.

Aus Gründen, die in den Originalabhandlungen nachgelesen werden müssen, wird der Gesamteinfluß eines gegebenen Substituenten auf eine gegebene ionisierbare Gruppe (der sogenannte Platzfaktor) ausgedrückt durch:

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1152, 1162, 1167, 1181 (1911); **34**, 74 (1912).

$$\text{Platzfaktor} = \frac{\log K \text{ (der unsubstituierten Säure)}}{\log K \text{ (der gleichen substituierten Säure)}} - 1.$$

Soll z. B. der Einfluß des Cl-Atoms in α-Chlorbuttersäure auf ihre COOH-Gruppe bestimmt werden, so ist folgendes zu bedenken. In dem Reste CH_3–CH_2–CH–COOH muß der Einfluß der Atome auf die Ionisation der COOH-Gruppe derselbe sein wie in der unsubstituierten Buttersäure, wenn man den Einfluß eines Wasserstoffatoms vernachlässigt. Für Buttersäure ist $K = 1{,}56 \times 10^{-5}$ und $\log K = -4{,}807$. Für α-Cl-Buttersäure ist $K = 1{,}39 \times 10^{-3}$ und $\log K = -2{,}857$, folglich:

$$\text{Platzfaktor} = \frac{-4{,}807}{-2{,}857} - 1 = 0{,}6826.$$

In analoger Weise kann man den Einfluß aller Substituenten zahlenmäßig ausdrücken, wenn man die Ionisationskonstanten der Säuren und Basen kennt, die sie substituieren.

So ergaben sich z. B. für α-β-γ-δ-Cl-Buttersäure die Platzfaktoren: 0,6825, 0,1873, 0,0627 und 0,0229. Setzt man den α-Platzfaktor gleich 1 und bildet das Verhältnis der anderen, so erhält man:

$$1 : \frac{1}{3} : \frac{1}{9} : \frac{1}{27}.$$

Das heißt: Die Wirkung der Substitution von Cl in β-Stellung ist nur $\frac{1}{3}$ der in α-Stellung, der in γ- und δ-Stellung nur $\frac{1}{9}$ bzw. $\frac{1}{27}$ der in α-Stellung. Die gleiche Gesetzmäßigkeit fand man für Br, J, OH und C_6H_5.

Vermittelst des Neutralisationsprinzips läßt sich aber noch eine größere Anzahl von Erscheinungen umfassen, wenn man die Gesetze der Neutralisation von Säuren durch Basen auf die Vorgänge überträgt, die sich beim Ausgleich der atomeren chemischen Affinitäten abspielen. „Gerade wie sich die schwächste Säure mit einem geringen, obwohl fast verschwindend kleinen Anteil der zur Sättigung der gesamten Säuremenge ungenügend vorhandenen Base verbindet, so wird auch das schwächste mit dem stärksten Atom um den Affinitätsausgleich konkurrieren, vorausgesetzt, daß es sich dabei nur um die Bildung einer existenzfähigen Verbindung und um einen unter Entropievermehrung vor sich gehenden Zerfall handelt.“ Je ähnlicher die konkurrierenden

Atome der Doppelmoleküle in ihren Affinitäten zum dritten Atom sind, desto weniger verschieden wird die relative Anzahl der sich bildenden beiden Molekülarten sein [1]).

Nehmen wir bei einem Additionsvorgange an, daß die Atome A und B eines Moleküls ungleiche Verwandtschaften zu den Bestandteilen C und D eines Addents CD besitzen. „Hat dabei A eine größere Affinität zu C als B, so wird eine Addition erfolgen, wenn die durch $AC + BD$ ausgedrückten Verwandtschaften größer als CD sind, und um so leichter und vollständiger, je bedeutender dieses Übergewicht ist. Bei der Addition kommt aber nicht nur die Affinität von A zu C und von B zu D, sondern auch die von A und D und von B zu C zur Wirkung, und es ist daher die Möglichkeit vorhanden, daß nicht allein die Gruppierung $AC—BD$, sondern auch $AD—BC$ entsteht, und zwar letztere in zunehmender Proportion, je näher die zwei Glieder $AC + BD > AD + BC$ zusammenliegen. Ändert man diese Verhältnisse in irgend einer Weise, so daß die Verwandtschaft von A zu C relativ mehr zunimmt als die von B zu C, so muß die Bildung von $AC—BD$ auf Kosten von $AD—BC$ zunehmen, und wenn B eine größere Verwandtschaft als A zu D hat, so kann es vorkommen, daß die Menge des gebildeten $AD—BC$ verhältnismäßig zu gering ist, um berücksichtigt zu werden [2])."

„In der anorganischen Chemie handelt es sich um die gegenseitige Einwirkung von zwei Elektrolyten; bei organischen Reaktionen kommt es nur auf einen Elektrolyt an, und ob darin der Unterschied liegt oder nicht, so ist doch sicher, daß im letzten Falle eine gleichzeitige Zunahme der Verwandtschaften von A und B zu C und D zugunsten der relativ größeren Bildung von $AC—BD$ ausfallen wird, wenn A zu C eine ausgeprägtere Affinität als B zu D hat; oder, ohne Änderung von A und B, wenn CD derartig geändert wird, daß der energiereichere Teil C in seiner chemischen Verwandtschaft zu A eine Erhöhung erleidet, so fällt dieser Wechsel wieder zugunsten der Entstehung von $AC—BD$ aus [3])." Diese aus der Neutralisationsregel sich ergebenden Beziehungen faßt Michael unter dem Namen „Verteilungsprinzip" zusammen. Es vermag uns die oft beob-

[1]) Michael, Journ. f. prakt. Chem. **60**, 324 (1899). — [2]) Ebend. **60**, 339 ff. (1899). — [3]) Ebend. **60**, 341 (1899).

achtete Tatsache erklären, daß Umsetzungen manchmal unter Bildung eines einzigen, manchmal von mehreren Derivaten verlaufen.

Vom Standpunkte des Verteilungsprinzips sind Additions-[1]) und Polymerisationsvorgänge[2]) leicht verfolgbar. Komplizierter gestalten sich die Verhältnisse bei den Substitutions- und Abspaltungsprozessen. Hierbei kann zweierlei hinzukommen: einmal die Energie, die notwendig ist, um Atome im organischen Molekül zu trennen und dann die Affinitätsverhältnisse zwischen diesen Atomen und denen des angreifenden Reagenzes. Auch diese Reaktionen kann man nach Michael mit dem Verteilungsprinzip behandeln, wenn man folgenden Satz gelten läßt: „Der Ersatz eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms durch ein Radikal veranlaßt eine relative Vermehrung der positiven oder negativen Energie in den übrigbleibenden Atomen im Molekül, je nachdem das eingeführte Radikal eine positive oder negative Wirkung im Vergleich zum ersetzten Wasserstoff besitzt. Handelt es sich um eine positive Wirkung, so wird die Haftenergie der Kohlenstoffatome zu solchen Atomen vermehrt, die zum Kohlenstoff relativ negativ sind, dagegen wird sie zum relativ positiven Wasserstoff vermindert. Die Einführung eines relativ negativen Radikals vermindert die Haftenergie des Kohlenstoffs zu sämtlichen Atomen im Molekül[3])."

Neuerdings haben A. Michael und H. Leupold[4]) den Verlauf intramolekularer Umlagerungen bei den Alkylbromiden studiert und einen experimentellen Beitrag zur Frage nach der Ursache des Gleichgewichtszustandes bei umkehrbaren Reaktionen geliefert. Untersucht wurden die Umlagerungen von Propylbromiden, Butylbromiden usw. Es zeigte sich, daß sich z. B. sowohl Isobutylbromid $(CH_3)_2CH.CH_2Br$ als auch tertiäres Butylbromid $(CH_3)_3CBr$ gegenseitig ineinander umlagern, freilich mit verschiedener Geschwindigkeit. Das Isobutylbromid lagert sich leichter in tertiäres Butylbromid um, als umgekehrt. Nach 15stündigem Erhitzen im flüssigen Zustande auf 140° ist es zu 74 Proz. in das tertiäre Bromid verwandelt. Bei dieser Temperatur kann das tertiäre Bromid überhaupt noch nicht in das sekundäre verwandelt werden.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **60**, 341 (1899); ferner Ber. **39**, 2140, 2143 ff. (1906). — [2]) Journ. f. prakt. Chem. **60**, 437—443 (1899). — [3]) Ebend. **75**, 105 ff. (1907). Siehe auch ebend. **60**. — [4]) Lieb. Ann. **379**, 263 ff. (1911).

Bei 184° wird Isobutylbromid bereits nach 2 bis 3 Stunden zu 74 Proz. tertiäres Bromid umgelagert, das tertiäre Bromid geht aber in der gleichen Zeit nur zu 1 bis 2 Proz. in Isobromid über. Erst wenn man das Isobromid einige Stunden auf 262° erhitzt, wird es zu 74 Proz. in tertiäres Bromid verwandelt. Bei diesem Prozentsatz tertiären Bromids ist ein Gleichgewicht erreicht, denn mag man Isobutyl- oder tertiäres Butylbromid durch Erhitzen umlagern, auch unter den günstigsten Bedingungen besteht in beiden Fällen das Umlagerungsgemisch stets aus 74 Proz. tertiärem und 26 Proz. Isobutylbromid. Die schwierigere Isomerisierung des tertiären Derivats im Vergleich zum Isoderivat hat ihren Grund darin, daß ersteres ärmer an freier chemischer Energie ist als letzteres.

Eine primäre Zersetzung bzw. Dissoziation der Bromide findet bei den Versuchstemperaturen in erheblichem Maße nicht statt. Darum kann man die Umlagerung nicht durch die Annahme erklären, daß vorher Dissoziation stattgefunden habe, so etwa, daß sich zuerst Bromwasserstoff abspaltete und dann in anderer Richtung wieder anlagerte. Analog, wenn auch nicht so günstig, liegt die Sache bei den Propylbromiden. Darum erklären Michael und Leupold diese Umlagerungen vom Standpunkte des Entropiegesetzes wie folgt: „Wenn man z. B. Bromwasserstoff an Propylen addiert, so muß der Vorgang sich so gestalten, daß dabei das Maximum der Entropie unter den gegebenen Bedingungen erreicht wird, wobei die vorhandene freie chemische Energie möglichst vollständig in gebundene chemische Energie und Wärme umgewandelt wird. Damit jedoch die Addition vor sich gehen kann, muß zunächst ein chemischer Widerstand überwunden werden, nämlich, es muß eine gewisse Kraft aufgewendet werden, um die zwischen Brom und Wasserstoff wirkende gebundene chemische Energie aufzuheben bzw. bis zu einem gewissen Grade zu reduzieren. Weil nun die Größe dieses Widerstandes sowohl bei der Bildung des primären als auch bei der des sekundären Propylbromids dieselbe ist, so wird die Addition in der direkten Bildung desjenigen der beiden möglichen Isomeren bestehen, das die größere Bildungswärme besitzt.“

Nun ist im Isopropylbromid die Verteilung der entgegengesetzten chemischen Kräfte (Br einerseits und C- und H-Atome andererseits) eine symmetrische im Vergleich zum normalen Propyl-

bromid. Darum hat es eine bedeutend größere Bildungswärme als letzteres [1]) und wird bei der Addition von Brom an Propylen so gut wie vollständig gebildet.

„Es ist nun eine allgemeine Erscheinung, daß Elemente oder Körper, die Affinität zueinander zeigen, mit dem Steigen der Temperatur bis zu einem gewissen Grade eine Zunahme der Reaktionsfähigkeit aufweisen, während diese bei weiterem Erhitzen wieder abnimmt, bis zuletzt ein Zustand erreicht wird, wo überhaupt keine Vereinigung mehr eintritt, d. i. der Punkt, wo der bei der Reaktion gebildete Körper völlig dissoziiert ist. Ein Beispiel hierfür liefert das Verhalten von Propylen gegen BrH. Bei verhältnismäßig niedriger Temperatur vereinigen sich diese beiden Körper miteinander und diese Reaktionsfähigkeit nimmt bei Temperaturerhöhung zu, bis schließlich die Temperatur erreicht ist, bei der das gebildete Isopropylbromid zu dissoziieren beginnt. Von diesem Punkt an muß die Additionsfähigkeit des HBr geringer werden, und bei weiterer Temperaturerhöhung kommt man schließlich zu einem Zustand, wo die beiden Körper HBr und Propylen sich überhaupt nicht mehr vereinigen. Ebenso, wie beim Iso-, liegt auch beim normalen Propylbromid bei höherer Temperatur ein Streben vor, in HBr und Propylen zu zerfallen. In Anbetracht der Tatsache nun, daß die Anordnung der Atome im Isopropylbromid ein Maximum der Entropie darstellt, muß in dem isomeren, normalen Propylbromid ein Streben vorhanden sein, sich in das erstere umzulagern. Daß diese Umlagerung sich unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht vollzieht, liegt daran, daß im normalen Propylbromid die zwischen H und Br einerseits und den übrigen Atomen des Moleküls andererseits wirkenden Affinitätskräfte stärker sind als die die Umlagerung erstrebende freie chemische Energie. Beim Erhitzen nimmt jedoch das normale Propylbromid Energie auf, und von einer gewissen Temperatur an findet zugleich eine Lockerung des H und Br von dem Rest des Moleküls statt. Wenn nun genügend Energie aufgenommen ist, um den chemischen Widerstand zu überwinden, dann hat das normale Propylbromid die Fähigkeit, sich in Isopropylbromid umzulagern. Beim Isopropylbromid, das ja weniger freie chemische Energie besitzt als das normale, geht die Iso-

[1]) Siehe Michael, Journ. f. prakt. Chem. **68**, 499 (1903); **79**, 418 (1909); Ber. **39**, 2140 (1906).

merisation viel schwieriger vor sich, d. h. es muß, um die dazu nötige Energie aufzunehmen, eine höhere Temperatur angewendet werden. Nun hat aber das Isopropylbromid eine größere spezifische Wärme als das normale Propylbromid und ist aus diesem Grunde leichter fähig, Energie aufzunehmen, wodurch sich notwendigerweise die relativen Energieverhältnisse der Isomeren bei hoher Temperatur ändern müssen. Während bei gewöhnlicher Temperatur der Unterschied in den Energieverhältnissen ein großer ist, wird also bei höherer Temperatur die Differenz geringer sein. Die gleichen Verhältnisse wie beim Propyl- und Isopropylbromid liegen beim Iso- und tertiären Butylbromid vor, und in Übereinstimmung damit kann sich das Isobutylbromid beim Erhitzen nicht zu 100 Prozent isomerisieren, sondern es muß ein Gemisch (74 Proz. tertiären zu 26 Proz. Isobutylbromid) liefern. Dieses beständige Gemisch stellt anscheinend das Maximum der Entropie bei höherer Temperatur dar."

Die Umlagerung von Isobutylbromid zu tertiärem Butylbromid ist, wie oben mitgeteilt, umkehrbar. Es wird nun in der Lehre vom chemischen Gleichgewicht angenommen, daß in der Nähe des Gleichgewichtszustandes die in jedem Augenblick sich bildenden Mengen sich verhalten wie die Geschwindigkeitskonstanten der beiden entgegengesetzten Reaktionen. Das Gleichgewicht tritt ein, wenn die Geschwindigkeit der beiden in umgekehrter Richtung verlaufenden Reaktionen die gleiche ist. Man denkt sich dies Gleichgewicht als ein dynamisches, so, daß die Umsetzung stets nach beiden Richtungen hin erfolgt, daß ihre Resultante aber gleich Null ist. Die Richtigkeit dieser Anschauung ließ sich in dem vorliegenden Falle experimentell prüfen. Als Michael und Leupold aber die Geschwindigkeiten beider Umlagerungen bestimmten, ergaben sich Resultate, die in direktem Widerspruch mit dem Grundgesetze standen (vgl. l. c., S. 284—285), und Michael führt daraufhin folgendes aus[1]): „In den Versuchen bei den Butylbromiden ist zum ersten Male die Frage des Verlaufes einer umkehrbaren organischen Umlagerung mit Rücksicht auf die Ursache des sich einstellenden Gleichgewichtszustandes experimentell untersucht worden, wobei die allgemeine Annahme, einen derartigen Prozeß als einen dynamischen vorzustellen, sich in diesem Falle

[1]) Ann. 379, 286 (1911).

als unhaltbar erwiesen hat. Nicht die Geschwindigkeitskonstanten bedingen das Gleichgewicht, sondern dasselbe ist bestimmt durch die bloße Anwesenheit der beiden Bromide in dem Verhältnis von 74 Proz. tertiärem und 26 Proz. Isobutylbromid. Dieses Gemisch entspricht wahrscheinlich dem Maximum der Entropie unter den Versuchsbedingungen, und wenn es vorhanden bzw. gebildet ist, dann hört jede weitere chemische Änderung auf; das Gleichgewicht ist scheinbar ein statisches. Es ist allerdings denkbar, sich ein derartiges Gleichgewicht als statisch lediglich in bezug auf chemische Reaktionsfähigkeit vorzustellen, wobei es möglich ist, daß es dynamisch inbezug auf die Energieverhältnisse ist, indem man annehmen kann, daß ein ständiger Austausch von Energie zwischen den beiden isomeren Butylbromiden stattfindet."

In betreff Michaels Ansichten über das Chinon sei auf seine Abhandlung: „Das Chinon vom Standpunkt des Entropiegesetzes und der Partialvalenzhypothese" [1]) verwiesen. Wegen seiner Ansichten über Desmotropie und Merotropie auf Grund der Entropieverhältnisse möge in Lieb. Ann. **363**, 20, 36, 64, 94 (1908) nachgelesen werden [2]).

Michael vermeidet es durchweg, chemische Vorgänge unter Zuhilfenahme mechanischer Vorstellungen zu erklären. Wie er sich dabei mit der Stereochemie auseinandersetzt, das möge in seiner Abhandlung „Die van't Hoff-Wislicenussche Konfigurationslehre" nachgelesen werden [3]).

Ohne Zweifel faßt die Michaelsche Theorie die Probleme der organischen Chemie von weitgehenden Gesichtspunkten aus auf. Man ist durch sie imstande, den Verlauf organisch-chemischer Umsetzungen viel mehr als früher ins Detail zu verfolgen. Sicherlich werden die weiteren Studien Michaels und seiner Schüler die Ausarbeitung der Theorie nach der quantitativen Seite hin noch wesentlich vervollkommnen und auch ihre Handhabung in manchen Punkten vereinfachen. Man kann von der Weiterentwickelung dieser Ansichten noch wesentliche Fortschritte erwarten.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **79**, 418 (1909). — [2]) Siehe auch Michael und Hibbert, Ber. **41**, 1080 (1908); Lieb. Ann. **364**, 64, 129 (1909). — [3]) Journ. f. prakt. Chem. **75**, 105 (1907); siehe auch Amer. Chem. Journ. **39**, 1 (1908); Ber. **41**, 2907 (1908); **42**, 310, 317, 3157 (1909).

XVI.

Alfred Werners Theorie.

Wie wir sahen, führten vergleichende Betrachtungen der organischen Verbindungen in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts zu der Annahme, daß die Affinität des Kohlenstoffs sich stets in vier Valenzen äußert, die a priori als vier getrennte Einzelkräfte am Atom vorhanden sind und nach bestimmten Richtungen des Raumes wirken. Diese Hypothese bot der Kritik viele Angriffspunkte, und im Jahre 1881 erhob A. Claus [1]) seine Stimme gegen sie: Es entspreche zwar völlig den Tatsachen, daß der Kohlenstoff in seinen Verbindungen in der Regel vierwertig fungiert, daß aber die chemische Affinität an seinem Atom von vornherein in vier Teile geteilt wäre, von denen jeder Teil für sich wirke, das sei eine ebenso unbegründete wie unnatürliche Hypothese. Im Gegensatz hierzu denkt sich Claus die gesamte Affinität des Kohlenstoffatoms ursprünglich als ein einheitliches Ganzes, das sich erst in seine Teile teilt, wenn das Atom mit anderen Atomen chemische Verbindungen eingeht und je nach dem Werte der letzteren in eine verschiedene Anzahl von Teilen, die gleich oder verschieden groß sein können, zerfällt. In den Verbindungen CO_2 und CS_2 z. B. fungiere die chemische Energie nicht vier-, sondern zweiteilig, und weil die angelagerten Atome gleichartig sind, in zwei gleichen Funktionsteilen. Im COS aber sind beide Teile nicht gleich, sondern wegen der verschiedenen Natur der angelagerten Atome ungleich groß usw.

Aber diese und andere [2]) kritische Stimmen verhallten in dem Wettstreit der eifrig weiter forschenden organischen Chemiker, die das Kohlenstoffatom teils als Kugel mit tetraedrisch gerichteten Valenzen, teils als Tetraeder mit den Affinitäten in den vier Ecken oder Seiten [3]) ansahen und damit schöne Erfolge erzielten. Erst zehn Jahre später übernahm A. Werner den Grundgedanken von Claus in seine theoretischen Betrachtungen [4]), und

[1]) Ber. **14**, 432 (1881). — [2]) Lossen, Lieb. Ann. **204**, 327 (1836); Ber. **20**, 3306 (1887). — [3]) Wunderlich, „Konfiguration organischer Moleküle". Würzburg 1886. — [4]) Vierteljahrsschr. d. naturf. Ges. in Zürich **36**, 129 (1891); ferner „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie". Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 2. Aufl., 1909.

es gelang ihm, eine Theorie zu schaffen, die in steigendem Maße Anerkennung findet, und durch die es möglich war, Verbindungen mit asymmetrischen Co-, Rh- und anderen Atomen darzustellen. Liegen auch die Haupterfolge der Wernerschen Theorie einstweilen noch auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, so hat es sich doch gezeigt, daß sein System auch auf die organischen Verbindungen übertragbar ist und in neuester Zeit beginnt man auch von anderer Seite damit, seine Ansichten auf Probleme der organischen Chemie anzuwenden.

Nach Werner ist ein Atom ein bestimmter Raumteil einheitlicher Materie von der Form einer Kugel. An Stelle der gerichteten Einzelkräfte setzt Werner die Affinität und denkt sich diese als eine vom Zentrum des Atoms gleichmäßig nach allen Teilen seiner Kugeloberfläche wirkende anziehende Kraft. Gesonderte Valenzteile bestehen a priori nicht. Beim Kohlenstoffatom hält Werner es für erwiesen, daß es sich höchstens mit vier anderen Atomen verbinden kann. Wenn nun vier Atome an ein Kohlenstoffatom herantreten, so werden sie sich derartig zu gruppieren suchen, daß zwischen ihnen und dem Kohlenstoffatom ein größtmöglicher Affinitätsaustausch eintreten kann. Zur Bindung jedes der vier anderen Atome wird ein bestimmter Affinitätsbetrag des Kohlenstoffatoms verwandt werden. Dieser ist auf einen bestimmten Kreisausschnitt der Oberfläche des Kohlenstoffatoms verteilt und heißt — ebenso wie die entsprechenden Ausschnitte auf den anderen Atomen — „Bindefläche“. Die Größe der Bindefläche wechselt mit der Natur der Atome.

Die stabilste Atomgruppierung wird dann vorhanden sein, wenn die Bindeflächen der vier Atome auf der Oberfläche des Kohlenstoffatoms so groß als möglich sind, ohne sich auch nur teilweise zu decken. Fallen sie auch nur partiell übereinander, so findet eine Schwächung der gegenseitigen Bindefestigkeit statt.

Treten vier gleichartige Atome (z. B. Wasserstoff) an ein Kohlenstoffatom, so beansprucht jedes gleich viel Affinität. Die vier Bindeflächen werden gleich große Kreise sein, die sich berühren und deren Mittelpunkte (Valenzorte) sich in den Ecken eines regulären Tetraeders befinden. Diese Lage ist die stabilste, denn bei jeder Verschiebung tritt eine teilweise Überdeckung der Bindeflächen und damit eine Schwächung der Bindungen ein.

Werden nun die vier antretenden Gruppen mehr und mehr ungleich, wie in den typischen Formen $CR^{I}_{2}R^{II}_{2}$ und $CR^{I}R^{II}R^{III}_{2}$, so beanspruchen die Atome oder Atomgruppen $R^{I}R^{II}R^{III}$ verschieden große Bindeflächen und beim sogenannten asymmetrischen Kohlenstoffatom $CR^{I}R^{II}R^{III}R^{IV}$ ist jedes Atom mit einem verschieden großen Affinitätsbetrag an den Kohlenstoff gefesselt. Dadurch werden die Valenzorte mehr oder weniger aus den Ecken eines regulären Tetraeders verschoben, und so enthalten Moleküle der Form $CR^{I}R^{II}R^{III}R^{IV}$ die Substituenten an den Ecken eines asymmetrischen Tetraeders. Sie können also aus zwei enantiomorphen Konfigurationen bestehen. Trotz prinzipieller Verschiedenheiten in den Grundannahmen und ohne Hilfshypothesen ergeben sich somit die gleichen Folgerungen für die räumliche Ausgestaltung der Moleküle.

Für die gegenseitigen Übergänge der Substanzen mit optischer und geometrischer Isomerie entwickelt Werner neue Gesichtspunkte, auf die hier nur hingewiesen werden kann [1]).

Zunächst wollen wir nun die verschiedenen Bindungsarten der Kohlenstoffatome im Lichte der Wernerschen Theorie betrachten und sehen, ob das Verhältnis der Bindungsstärken durch sie den tatsächlichen Verhältnissen entsprechend zum Ausdruck kommt.

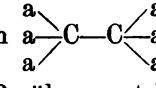
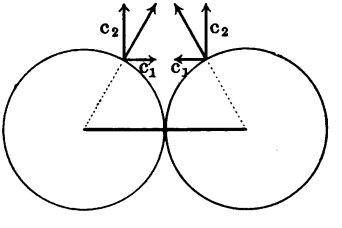
Bei sogenannter einfacher Bindung zweier Kohlenstoffatome, z. B. im System  , wird volle Absättigung der Affinität nur an den Berührungsstellen der beiden Kohlenstoffatome stattfinden. An den anderen Stellen der Bindesphäre kommt nur jene Komponente zur Geltung, welche der Verbindungsachse der Atome parallel ist (Fig. 5).

Fig. 5.



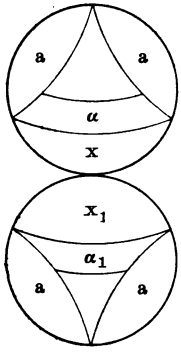
Schon bei einfacher Bindung ist somit ein Rest freier Affinität vorhanden, und E. Bloch [2]) berechnet unter gewissen Prämissen, daß dabei „die Menge der freibleibenden Affinität mehr als ein Drittel und weniger als die Hälfte der abgesättigten“ beträgt [3]).

[1]) Beiträge usw., l. c., S. 138 ff. — [2]) A. Werners Theorie des Kohlenstoffatoms, S. 14. Leipzig 1903. — [3]) A. Werner, Ber. **39**, 1278 (1906).

Sogenannte doppelte Kohlenstoffbindung bei z. B. $(a)_2C{=}C(a)_2$[1]).

Nehmen wir an, daß sich die Substituenten a bereits ihre Affinitätsbeträge vorweggenommen haben, so bleibt der Rest für die Bindung der zwei Kohlenstoffatome. Dieser Rest ist größer als der bei einfacher Bindung, und Werner zerlegt ihn in zwei Teile, einen der sich außerhalb der Bindungszone der Atome a a befindet (in Fig. 6 mit xx_1 bezeichnet), und einen zweiten, der in dem Segment zwischen dem a liegt (in Fig. 6 mit $\alpha\alpha_1$ bezeichnet).

Fig. 6.



Die Beträge auf xx_1 wirken so gleichmäßig, daß sich die beiden Atome um eine gemeinsame Achse drehen können. Aber die Beträge α und α_1, die nicht gleichmäßig verteilt sind, müssen unter Umständen diese freie Drehbarkeit hindern. Letzteres ist stereochemisch ohne Bedeutung. Nach Bloch (l. c., S. 18) läßt die sogenannte doppelte Bindung ebensoviel Affinität frei, als sie absättigt, und die Menge der freien Affinität ist bei ihr drei- bis viermal größer als bei einfacher Bindung.

Die sogenannte dreifache Bindung zweier Kohlenstoffatome, z. B. bei $aC{\equiv}Ca$, wird jenen Teil der Kugeloberfläche umfassen, den die Sphäre der einfachen Bindungen freiläßt. Sie umfaßt naturgemäß noch größere Affinitätsbeträge als die doppelte Bindung, und Bloch findet, daß bei ihr etwa doppelt so viel Affinität frei bleibt, als gesättigt wird, und die Menge der freien Affinität etwa doppelt so groß ist, als bei doppelter, und sechs- bis achtmal so groß, als bei einfacher Bindung.

Nach der Wernerschen Theorie wird somit mehr Affinität zur Erzeugung einer dreifachen und doppelten, als zur Bildung einer einfachen verbraucht. Man müßte deshalb auf einen festeren Zusammenhalt der Atome bei mehrfachen als bei einfachen Bindungen schließen, was mit der Reaktionsfähigkeit der mehrfachen Bindungen in Widerspruch zu stehen scheint. Indem Werner auf die Beständigkeit des Acetylens bei hoher Temperatur hinweist, unterscheidet er zwischen Beständigkeit und Reaktions-

[1]) A. Werner, Vierteljahrsschr. usw., S. 145 f.

fähigkeit einer Verbindung. Wenn zwei Kohlenstoffatome sich einfach oder mehrfach binden, so wird nur am Berührungspunkt die ganze Kraft kompensiert, an allen anderen Punkten aber nur eine mehr oder weniger große Komponente c_1 zum Zusammenhalt wirksam sein (siehe die Fig. 5 auf S. 353). Die andere Komponente c_2 aber wirkt nach außen und kann andere Atome anziehen, also chemische Reaktionen veranlassen. Je mehr solcher Komponenten vorhanden sind, desto mehr Anziehungskraft ist wirksam, und man sieht leicht ein, daß dann die dreifache Bindung die reaktionsfähigste, die einfache Bindung die trägste sein muß. Aber ausdrücklich weist Werner darauf hin, daß in den Körpern mit sogenannten einfachen und doppelten Bindungen den einfachen und doppelten Strichen je nach den Verbindungen verschiedene Affinitätsbeträge zukommen [1]).

Wenn sich nun mehr als zwei Kohlenstoffatome miteinander verbinden, so kann das in Form einer Kette oder eines Ringes geschehen. Hier gestalten sich die Verhältnisse im Lichte der Wernerschen Theorie folgendermaßen: Wenn die das Kohlenstoff substituierenden Atome nicht oder nur wenig aufeinander wirken, so liegen die Valenzwerte nahezu auf den Ecken eines Tetraeders. Werden die betreffenden Atome aber gezwungen, andere als die von ihnen bevorzugten Valenzwerte anzunehmen, so tritt eine Schwächung der Bindefestigkeit ein. Letzteres ist bei manchen ringförmigen Bindungen der Fall. Der v. Baeyerschen Spannung im Molekül ringförmig konstituierter Verbindungen entspricht bei Werner das Bestreben der Atome, wieder in die Stellung des besten Affinitätsaustausches zu kommen. Das Spannungsgesetz v. Baeyers für die ringförmigen Kohlenstoffverbindungen behält für die Wernerschen Anschauungen im wesentlichen seine Gültigkeit [2]).

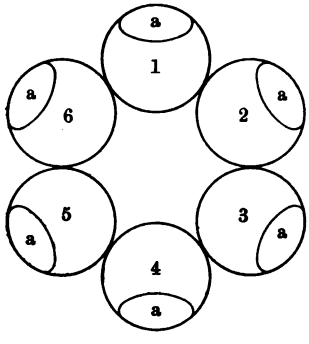
Was nun die größere Reaktionsfähigkeit anbetrifft, die benachbarte Wasserstoffatome unter dem Einfluß mehrfacher Bindungen erlangen, so führte Werner [3]) die Beweglichkeit des α-Wasserstoffatoms in Säuren mit der Gruppierung $=CH.COOH$ auf folgendes zurück: Der Sauerstoff der Carboxylgruppe beansprucht auf dem zugehörigen Kohlenstoffatom einen relativ großen Raum. Die Carboxylgruppe kann sich deshalb nur mit einem

[1]) Ber. **39**, 1278 und a. a. O. — [2]) Näheres Vierteljahrsschr., S. 152. — [3]) Beitr., l. c., S. 166.

geringen Quantum von Affinität an das benachbarte Kohlenstoffatom binden. Dies hat darum eine größere Menge von Affinität zur Verfügung, d. h. an ihm sind mehr ungesättigte Komponenten der Gesamtaffinität wirksam, die deshalb zutretende Atome leichter anziehen können als andere weniger begünstigte C-Atome. Da aber C=N usw. und besonders C=C analoge Wirkungen auf benachbarte Wasserstoffatome ausüben, wie C=O, so glaubt Bloch [1]), daß eine Erklärung dieser Erscheinungen auf diesem mehr stereochemischen Wege gar nicht versucht werden soll. Er schreibt vielmehr die größere Reaktionsfähigkeit jener Wasserstoffatome einem „acidifizierenden" Einfluß der nahen Doppelbindungen zu.

Bei benachbarten (sogenannten konjugierten) Doppelbindungen, z. B. =C=C–C=C=, ergeben Betrachtungen mit Werners Voraussetzungen, daß in der Mitte des Systems weniger freie Affinität vorhanden ist als an den Enden, und damit können die Erscheinungen analog erklärt werden, wie mit Thieles Partialvalenzen [2]).

Fig. 7.



Im Benzol sind auch bei Werner sechs Kohlenstoffatome ringförmig miteinander verbunden, und er gibt folgendes Bild für die Konstitution des Benzols (Fig. 7).

Dadurch, daß diese sechs Kohlenstoffatome sich in demselben Ringe befinden, kommt jedes in die Wirkungssphäre der Affinität sämtlicher anderen, und gleichzeitig wird auch ein Herausbewegen aus dieser Wirkungssphäre verhindert werden. „Da nun im Benzol jedes Kohlenstoffatom gleichviel Affinität zur Bindung der anderen Kohlenstoffatome zur Verfügung hat, so wird der statische Zustand des Moleküls derjenige sein, in dem sämtliche Kohlenstoffatome unbekümmert ihrer gegenseitigen Stellung durch möglichst große, wenn auch verschiedene Beträge von Affinität verbunden sind."

Über den Affinitätsaustausch der Kohlenstoffatome untereinander gibt Werner ein anschauliches Bild: „Man denke sich die von einem Kohlenstoffatom aus zur Wirkung kommende Affinität

[1]) Bloch, l. c., S. 25 bis 26. — [2]) Derselbe, l. c., S. 20.

ähnlich einer Lichtemission, man nehme beispielsweise an, Atom 1 sei leuchtend und bestrahle die fünf anderen Atome. Alsdann werden die beiden in Orthostellung befindlichen Kohlenstoffatome 2 und 6 die größte, und zwar gleiche Menge Licht empfangen. Die Metakohlenstoffatome 3 und 5 werden dagegen durch die Orthokohlenstoffatome zum größten Teil in den Schatten gestellt und deshalb nur durch sehr wenig Licht beleuchtet, welches außerdem noch durch eine größere Entfernung abgeschwächt sein wird. Das Parakohlenstoffatom 4 endlich wird zwar eine bedeutende Lichtmenge empfangen, die Wirkung desselben wird aber durch eine noch größere Entfernung von Atom 1 erheblich geschwächt sein [1])." Analoges gilt nach Werner für den Affinitätsaustausch.

In Werners Benzolformel sind somit die Affinitätsverhältnisse so, daß man weder von einfacher, noch von doppelter oder diagonaler Bindung allein reden kann. Am nächsten kommt sie noch der zentrischen Formel. Später hat E. Bloch die Wernerschen Ansichten über das Benzol und seine Derivate noch erweitert und gibt eine umfassende Darstellung aller zugehörigen Erscheinungen im Lichte der Wernerschen Theorie.

Auf Grund der mitgeteilten Annahmen über die Affinität und ihren Ausgleich bei den Atomen versuchten A. Werner, P. Pfeiffer, E. Bloch und andere die Beobachtungen auf den verschiedensten Gebieten der organischen Chemie zu interpretieren und auch für kompliziertere Verhältnisse Vorstellungen zu schaffen, die unabhängig von jenen Schranken sind, die die Strukturchemie vielfach zieht. Auf dieser Grundlage ist es Werner ja gerade möglich geworden (besonders in der unorganischen Chemie) jene Scheidewand, die die Strukturchemie zwischen sogenannten Atom- und Molekülverbindungen errichtet hatte, niederzulegen und Verbindungen, die man früher als mehr oder minder molekulare aufgefaßt hatte, atomistisch zu erklären.

Nach Werner gibt es eben keine konstante, in Teilen wirksame Valenz, sondern die Atome der Elemente verteilen sich nach Maßgabe ihrer räumlichen und verwandtschaftlichen Verhältnisse gegenseitig in die Affinitätskraft. So entstehen zunächst Verbindungen erster Ordnung. Bei ihnen bleiben aber fast immer noch Komponenten der Affinität an einzelnen Atomen übrig, so daß

[1]) l. c.

auch solche Verbindungen, welche die Strukturchemie als gesättigte anspricht, in Werners Formeln noch Affinität zur Reaktion mit anderen Molekülen übrig haben [1]). Vermittelst solcher Affinitäten vermögen Verbindungen erster Ordnung miteinander zu solchen zweiter Ordnung zusammenzutreten. Um diese Verhältnisse systematisch zu behandeln, führt Werner neue Begriffe ein, die wir kurz besprechen müssen.

Um den Aufbau der Verbindungen erster zu solchen höherer Ordnung von einzelnen Zentralatomen aus verständlich zu machen, unterscheidet Werner zunächst zwischen Haupt- und Nebenvalenzen.

Die Hauptvalenzen entsprechen unseren gewöhnlichen Valenzen. Sie sind befähigt, solche einfache und zusammengesetzte Radikale miteinander zu verketten, die entweder als selbständige Ionen auftreten können, oder deren chemisches Bindevermögen mit demjenigen solcher Radikale äquivalent ist. Durch Hauptvalenzen können verbunden werden: Cl, Na, NO_2, CH_3 usw.

Die Nebenvalenzen, die Werner durch punktierte Linien kennzeichnet, entsprechen den Restaffinitäten, die die Bildung von Verbindungen höherer Ordnung verursachen. Durch sie werden solche Radikale miteinander vereinigt, die weder als selbständige einwertige Ionen wirken, noch mit solchen äquivalent sein können. Durch ihre Nebenvalenzen können sich vereinigen: H_2O···, H_3N···, ClH ···, $(CH_3)_3B$···; $(CN)_2Fe$:::; $(CN)_3Fe$::: usw.

Haupt- und Nebenvalenzen unterscheiden sich durch ihren verschiedenen Energiegehalt. Die Tatsachen zwingen zu der Annahme, daß den Hauptvalenzen stärkere Affinitätswirkungen entsprechen als den Nebenvalenzen. Ein prinzipieller Unterschied braucht deshalb zwischen Haupt- und Nebenvalenzen nicht zu bestehen, und Übergangsstufen zwischen beiden Valenzarten sind denkbar. Beide dürften verschieden große Komponenten der gleichen Affinitätswirkung sein, und daß in der Tat eine gewisse Beziehung zwischen ihnen besteht, wird dadurch angedeutet, daß durch bestimmte Sättigung der einen Valenzart die andere geschwächt oder verstärkt wird.

Die Zahl der Hauptvalenzen, die an einem und demselben Atom zur Wirkung kommen können, ist nicht unveränderlich, sondern abhängig von der Natur der sich verbindenden

---

[1]) Ber. **39**, 1278.

Elementaratome. Mit dieser wechseln aber die Stärkeverhältnisse der Atombindungen in ziemlich weiten Grenzen, und so erklärt es sich, daß die Wertigkeit eines Atoms anderen gegenüber verschieden sein kann, daß also Eisen für Chlor höchstens dreiwertig ist, für Sauerstoff aber auch mehr als dreiwertig sein kann. Es gibt nun eine Maximalvalenzzahl, und diese kann aufgefaßt werden als die Resultante der Stärkeverhältnisse der miteinander wetteifernden Bindemöglichkeiten der Atome.

Obwohl zur Bildung von Nebenvalenzen nur relativ kleine Affinitätsbeträge erforderlich sind, gibt es nicht beliebig viele Nebenvalenzen für jedes Atom, sondern auch hier existiert für jedes Element ein Maximalwert. Um die Frage zu beantworten, welche Faktoren den Grenzwert der Nebenvalenzen bestimmen, müssen zunächst die Bedingungen betrachtet werden, unter denen die Absättigung der Valenzen erfolgen kann.

In unseren Struktur- und Stereoformeln nehmen wir an, daß die durch Valenzen miteinander verbundenen, nicht ionisierbaren Radikale einer chemischen Verbindung unmittelbar nebeneinander gelagert, direkt miteinander verbunden sind. Sie brauchen deshalb nicht unbeweglich aneinander zu haften, aber es darf kein anderes Atom den Raum zwischen beiden Atomen ganz oder teilweise ausfüllen. Denkt man sich nun an ein Zentralatom andere Atome durch Haupt- oder Nebenvalenzen gebunden, so ist es aus räumlichen Gründen klar, daß nur eine beschränkte Anzahl das Zentralatom berühren, d. h. in direkter Bindung mit ihm vereinigt sein kann. Den Raum, den diese direkt mit dem Zentralatom verbundenen Atome einnehmen, wollen wir die erste Sphäre des Zentralatoms nennen. Die Atome dieser ersten Sphäre können sich nun ihrerseits wieder mit anderen Atomen verbinden, welch letztere sich dann mit Rücksicht auf das Zentralatom in einer zweiten Sphäre befinden.

Die Zahl der Atome, die in der ersten Sphäre gelagert sein können, nennt Werner „Koordinationszahl“. Der Maximalwert dieser Koordinationszahl ist ziemlich unabhängig von der Natur der mit dem Zentralatom verbundenen Elemente und in der Hauptsache abhängig von dem in der ersten Sphäre zur Verfügung stehenden Raume [1]).

[1]) Sogenannte zweiwertige und dreiwertige Atome können aber an einem Zentralatom nur eine Koordinationsstelle besetzen.

Man erkennt den Maximalwert der Koordinationszahl eines Elementes aus der Zusammensetzung seiner konstitutionell sicher gestellten Verbindungen. Er ist für verschiedene Elemente oft verschieden, bei den meisten wird er durch die Zahl 6 ausgedrückt. Der Kohlenstoff hat aber die maximale Koordinationszahl 4. Dieser relativ niedrige Wert steht in Beziehung zur Stellung des Kohlenstoffs im periodischen System. Beim Kohlenstoff fällt die maximale Koordinationszahl mit der Hauptvalenzzahl zusammen, sonst ist sie in der Regel mit der Maximalzahl der Nebenvalenzen identisch.

Bemerkt sei noch, daß die Koordinationszahl in vielen Verbindungen nicht erreicht wird, in diesen Fällen spricht man von „koordinativ ungesättigten" Verbindungen.

Werner hat in der organischen Chemie besonders die Ammoniumverbindungen nach seinen Gesichtspunkten ausführlicher behandelt. Sie mögen deshalb hier als Beispiel gegeben werden.

Nach Werner hat das Chlorammonium weder die Formel $NH_3 . HCl$ (Molekularformel) noch $\overset{v}{N}H_4Cl$ (Valenzformel), sondern seine Bildung vollzieht sich wie folgt: Sowohl Ammoniak als auch Salzsäure haben noch Nebenvalenzen, ersteres am Stickstoff, letztere am Wasserstoff. Indem diese Nebenvalenzen sich binden, entsteht das Chlorammonium:

$$H_3N \cdots + \cdots HCl = H_3N \cdots HCl.$$

Das Chlor des Chlorammoniums zeigt in seinen Eigenschaften keine prinzipielle Verschiedenheit von denjenigen, die es als Ion in der Salzsäure hat. Man kann daraus schließen, daß die Bindung des Chlors an Wasserstoff im Chlorammonium noch ähnlich ist wie in der Salzsäure. Der Wasserstoff hat dagegen durch die Vereinigung mit dem NH_3 seinen Ionencharakter eingebüßt. An seine Stelle ist das Ammoniumion getreten.

Solche Verbindung höherer Ordnung nennt Werner Anlagerungsverbindungen[1]). Von ihnen verschieden ist eine zweite Gruppe, deren Bildung wir am Beispiel der Einwirkung organischer Halogenverbindungen auf Ammoniak oder Amine kennen lernen wollen.

---

[1]) Näheres siehe A. Werner, „Neuere Anschauungen usw.", 2. Aufl. in „Die Wissenschaft", S. 105 ff. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1909.

Nehmen wir als Beispiel die Einwirkung von Jodmethyl auf Ammoniak. Der Kohlenstoff ist im Jodmethyl koordinativ gesättigt, denn die Koordinationszahl des Kohlenstoffs beträgt 4. Da also im Jodmethyl sämtliche Koordinationsstellen des Zentralelementes gesättigt sind, so kann die Vereinigung mit Ammoniak nur unter gleichzeitiger Verdrängung eines mit dem Kohlenstoff direkt verbundenen Atoms geschehen. Nach seinen veränderten Eigenschaften ist es das Jodatom, das die erste Sphäre des Zentralkohlenstoffs verlassen hat. Die sonst übliche Formulierungsart drückt den Vorgang wie folgt aus:

$$H_3C.J + \underset{H_2}{N} = H_3C.\underset{H_2}{N}J$$

und nimmt damit an, daß das Jod nunmehr am fünfwertigen Stickstoff sitzt. Das ist nach Werner eine durchaus willkürliche und falsche Annahme und er setzt ihr folgende Anschauung gegenüber[1]): „Das Jodatom bleibt auch nach der Aufhebung seiner direkten Bindung mit dem Kohlenstoff valenzchemisch diesem zugehörig und das Stickstoffatom ist in den Additionsverbindungen durch eine Nebenvalenz an Kohlenstoff gebunden. Die Absättigung der Jodvalenz, die infolge der Besetzung sämtlicher Koordinationsstellen des Kohlenstoffs nicht mehr in der ersten Sphäre des Kohlenstoffs erfolgen kann, findet jetzt in einer außerhalb der ersten Sphäre befindlichen Stellung statt[2])." Bildlich drückt Werner dies durch folgende Formulierung aus:

$$H_3CJ + NH_3 = J(H_3C \ldots NH_3).$$

So ist ersichtlich, daß das Jodatom nach der Vereinigung nicht mehr in direkter Bindung mit dem Kohlenstoffatom steht. Es muß somit andere Eigenschaften zeigen wie vorher, und solche in der zweiten Zone zum Zentralatom gelegenen Atome zeigen ein ausgeprägtes elektrolytisches Dissoziationsvermögen.

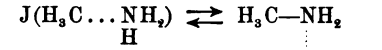
Unter diese Formulierung kann man sämtliche salzartige Verbindungen organischer Basen bringen, z. B.:

$X(H_3C \ldots NR_3)$,	$X(H_3C \ldots PR_3)$,	$X(H_3C \ldots AsR_3)$,	$X(H_3C \ldots SR_2)$
Ammoniumsalze	Phosphoniumsalze	Arsoniumsalze	Thioniumsalze

Solche Verbindungen höherer Ordnung nennt Werner aus naheliegenden Gründen „Einlagerungsverbindungen".

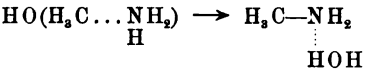
[1]) Neuere Anschauungen usw., 2. Aufl., S. 145 ff. — [2]) Ebend.

Man kann erwarten, daß „Einlagerungsverbindungen“ sich in gewissen Fällen in „Anlagerungsverbindungen“ umwandeln, und möglicherweise existiert auch eine Art von Tautomerie zwischen beiden Arten von Verbindungen höherer Ordnung:



Carboniumform Hydroniumform

und analog:

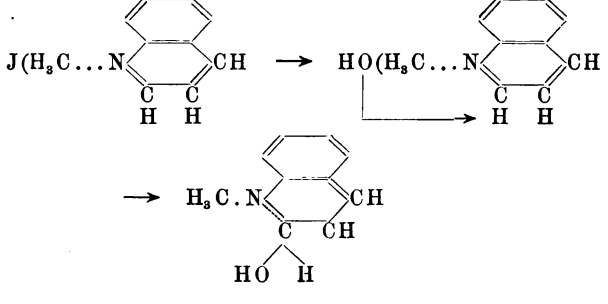


Vielleicht existieren solche Isomere in Lösungen.

Isomerien dieser Art sind natürlich bei Tetraalkylammoniumverbindungen $X(H_3C\ldots NR_3)$ ausgeschlossen. Hier sind nur die Carboniumformen möglich.

Endlich mögen noch zwei Verbindungstypen, nämlich die Salze quaternärer, ungesättigter Basen und die Diazoniumsalze in Werners Anschauung beleuchtet werden.

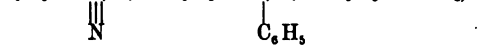
Zu den Salzen quaternärer, ungesättigter Basen sind alle Verbindungen zu rechnen, die in ihrer Konstitution den Alkylchinoloniumsalzen und den Salzen der basischen Triphenylmethanfarbstoffe entsprechen. Diese Körper lassen sich nicht in stabile Ammoniumverbindungen überführen, sondern liefern unter Wanderung der Hydroxylgruppe Körper, die den Hydroniumbasen entsprechen. Ihre Bildung erklärt Werner wie folgt: Das dem Stickstoffatom benachbarte Kohlenstoffatom hat noch eine Koordinationsstelle frei. Die Hydroxylgruppe der aus dem Salz primär sich bildenden Base kann an diese freie Stelle wandern und in direkte Bindung mit dem Kohlenstoffatom treten. Dadurch kommt gleichzeitig ein neuer Affinitätsausgleich, indem die zentrische (doppelte) Bindung gelöst wird. Folgende Formeln verbildlichen diesen Vorgang:



Analog ist es bei der Umwandlung der Salze der Triphenylmethanfarbstoffe [1]) und allgemein kann man für diese Reaktionen folgendes Schema geben:

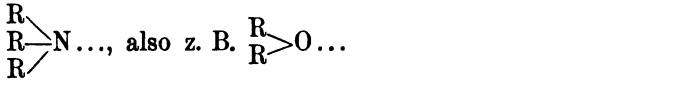
$$J(H_3C\ldots NR_2 \longrightarrow HO(H_3C\ldots NR_2 \longrightarrow H_3C{-}NR_2$$
$$\quad\quad\quad

die zweite Sphäre gedrängt wird, sondern durch Zwischenlagerung von anderen Atomen und Gruppen, wie z. B. von N, J, NH_3. Hierdurch ergeben sich folgende Formeln:

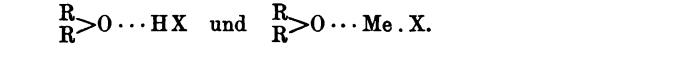


die formal in den beiden ersten Fällen mit den gewöhnlichen Formulierungen übereinstimmen, valenzchemisch aber eine andere Bedeutung haben. Diese Formeln geben Aufschluß über den in bezug auf das Verhalten der gewöhnlichen Ammonium-, Phosphonium- und Thioniumverbindungen viel individueller ausgeprägten Charakter dieser Verbindungsklassen, der z. B. in der großen Unbeständigkeit der Salze der aromatischen Amine, in der Anlehnung des Charakters der Jodoniumsalze an denjenigen der Thalliumsalze usw. zum Ausdruck kommt."

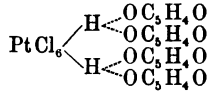
Die Konstitution der Säuresalze des Sauerstoffs entwickelt Werner aus einer ähnlichen Grundannahme, wie sie für die Konstitution der Ammoniumsalze maßgebend war. Er sieht den Sauerstoff deshalb nicht als vierwertig an, sondern macht die Annahme, daß der Sauerstoff in den Verbindungen, wo er zweiwertig fungiert, noch eine ungesättigte Nebenvalenz besitzt. In



Säuren X.H... und Metallsalze X.Me..., die am Wasserstoff und Metall Nebenvalenzen haben, lagern sich bei der Salzbildung einfach an die Sauerstoffverbindungen an, z. B.:



Unter Umständen kann der Wasserstoff von Säuren auch mehr als eine Nebenvalenz betätigen und dadurch kann sich unter Umständen auch mehr als ein Molekül der Sauerstoffverbindung addieren. Ein solcher Fall liegt vor beim Chloroplatinat des Pyrons OC_5H_4O, dem Werner folgende Formel zuerteilt:



In Analogie zu den Stickstoffverbindungen sind auch bei den Sauerstoffsalzen Anlagerungs- und Einlagerungsverbindungen zu

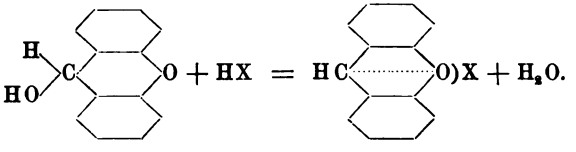
erwarten. Die ersteren entstehen durch einfache Addition der Komponenten, z. B. bei den Säure- und Metallsalzen des Dimethylpyrons OC_7H_8O:

$$OC_7H_8O\cdots+\cdots HCl = OC_7H_8O\cdots HCl$$
$$OC_7H_8O\cdots+\cdots CuCl_2 = OC_7H_8O\cdots CuCl_2.$$

Hierher gehören auch die Salze des Harnstoffs, von denen Werner annimmt, daß nicht ein Stickstoffatom, sondern der Sauerstoff salzbildend wirkt:

$$(H_2N)_2C{=}O\cdots+\cdots HX = (H_2N)_2C{=}O\cdots HX.$$

Zu den Einlagerungsverbindungen rechnet jetzt Werner neben vielen anderen die Salze des Xanthydrols, deren Entstehung an einem Beispiel erläutert sein möge:



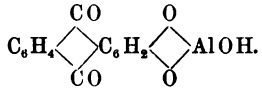
Sie sind die echten quaternären Carboxoniumsalze.

Auf Grund seiner theoretischen Ansichten gelang es dann A. Werner[1]), einen wichtigen Beitrag zur Theorie der Beizenfarbstoffe zu geben. Er fand nämlich einen kausalen Zusammenhang zwischen verschiedenen empirischen Regeln, die man über den Zusammenhang zwischen der Konstitution eines Stoffes und seiner Fähigkeit, mit Metallsalzen Farblacke zu bilden, aufgestellt hatte. C. Liebermann und St. v. Kostanecki[2]) hatten 1887 gefunden, daß nur die Oxyanthrachinone Beizenfarbstoffe sind, die in ihrem Molekül zwei Hydroxylgruppen in ortho-Stellung enthalten. Später zeigte dann Kostanecki[3]), daß die Substituenten nicht gerade Hydroxylgruppen sein müssen, sondern daß auch andere Atome und Gruppen, wie =N . OH, =O, COOH, NH_2 u. a. in Kombination mit sich und OH die Beizenfärbung vermitteln, vorausgesetzt, daß sie sich in o- oder peri[4])-Stellung im Molekül befinden. Die so entstehenden Farblacke mit verschiedenen Metallen zeichnen sich durch große Beständigkeit, verschiedene Farbe und Schwer- oder Unlöslichkeit in Wasser aus. Die Beständigkeit des

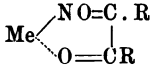
---

[1]) Ber. **41**, 1062 (1908). — [2]) Lieb. Ann. **240**, 245 (1887). — [3]) Ber. **20**, 3146 (1887); **22**, 1347 (1889). — [4]) Vgl. R. Möhlau u. F. Steimmig, Zeitschrift f. Farben- u. Textilchem. **3**, 358 (1904).

Aluminiumalizarinlackes hatte schon C. Liebermann versucht, auf eine ringförmige Konstitution zurückzuführen, nämlich:

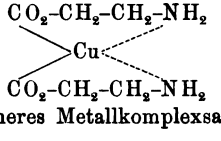


Als man dann darauf aufmerksam wurde, daß auch carbonylartig gebundener Sauerstoff sich an der Salzbildung beteiligen kann, wies L. Tschugaeff [1]) darauf hin, daß möglicherweise salzartige Verbindungen folgender Formel:

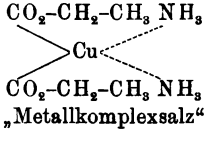


für die beizenziehenden Eigenschaften der o-Isonitrosoketone in Betracht kommen. Nach Tschugaeff „wären Lacke Komplexverbindungen von zyklischer Struktur, deren Beständigkeitsgrad wenigstens zum Teil mit dem Vorhandensein der fünfgliederigen Ringe im Molekül in Beziehung steht".

Indem nun A. Werner diese früheren Beobachtungen durch Versuche systematisch ergänzte, fand er, daß die Eigenschaft chemischer Verbindungen auf Beizen zu ziehen, von der Eigenschaft derselben, sogenannte „innere Komplexsalze" [2]) zu bilden, abhängt. Das Charakteristische der Konstitution dieser inneren Komplexsalze besteht darin, daß ihre Metallatome gleichzeitig durch Haupt- und Nebenvalenzen gebunden werden. Ein inneres Metallkomplexsalz ist z. B. das β-amidopropionsaure Kupfer, dem H. Ley und P. Krafft in Analogie zu den „Metallkomplexsalzen" (aus propionsaurem Kupfer) folgende Formel erteilt:



„Inneres Metallkomplexsalz"



„Metallkomplexsalz"

A. Werner zeigte nun, daß ganz allgemein die Eigenschaften der inneren Komplexsalze vollständig mit den wichtigsten Eigenschaften der Farblacke (große Beständigkeit, verschiedene Farbe entsprechend der verschiedenen Natur der koordinativ verbundenen

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **75**, 153 (1907). — [2]) Siehe H. Ley und P. Krafft, Ber. **40**, 698 (1907); ferner Bruni und Fornara, Zentralbl. **1904**, II, 824.

Gruppen, Schwer- oder Unlöslichkeit) übereinstimmen. Daher können die beizenziehenden Eigenschaften chemischer Verbindungen auf der Bildung solcher inneren Metallkomplexsalze beruhen. „Beizenziehende Farbstoffe sind hiernach konstitutionell dadurch charakterisiert, daß sich eine salzbildende und eine zur Erzeugung einer koordinativen Bindung mit dem Metallatom befähigte Gruppe in solcher Stellung befinden, daß ein inneres Komplexsalz entstehen kann [1])". Hauptsächlich müssen aber die Körper sich als auf Beize ziehend erweisen, bei denen die Bildung innerer Komplexsalze zu fünf- oder sechsgliederigen Ringen führt.

Etwas später [2]) hat dann A. Werner nachgewiesen, welch wichtige Rolle die Bindung durch Nebenvalenzen bei den Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution spielt. Bekanntlich geben Polynitrobenzolderivate mit aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen farbige Additionsverbindungen, die relativ leicht wieder in ihre Komponenten zerfallen. Da die Farbigkeit erst durch die labile Vereinigung der beiden Komponenten entsteht bzw. wesentlich verstärkt wird, so war es von großer Wichtigkeit, welche Atome oder Atomgruppen diese Vereinigung bewirken. A. Werner untersuchte, ob es Wasserstoffatome oder die aromatischen bzw. ungesättigten Reste oder die Nitrogruppen sind, die die Bindung vermitteln. Er fand, daß in den Nitroverbindungen nur die Nitrogruppe die Bindung vermitteln kann, und daß es in den Kohlenwasserstoffen die ungesättigten Kohlenstoffatome sein müssen, die die Vereinigung bewirken. In beiden Fällen können es nur Nebenvalenzen sein, die miteinander in Verbindung treten, denn Verbindungen durch Hauptvalenzen sind stabiler. So gibt Werner folgende Definition für die Konstitution der farbigen Additionsverbindungen aus Nitroverbindungen und Kohlenwasserstoffen. „Die Additionsverbindungen aus Nitroverbindungen und Kohlenwasserstoffen sind Molekülverbindungen, deren Bildung auf der Absättigung von Nebenvalenzen zwischen Nitrogruppen und ungesättigten Kohlenstoffatomen beruht [3])". Weiter zeigte es sich, daß die Nitrogruppe sich auch an Aminstickstoff anlagern kann, wobei ebenfalls intensiv farbige Verbindungen entstehen. Kurz mit der Absättigung von Nebenvalenzen an der Nitrogruppe ist

[1]) Ber. **41**, 1070 (1908). — [2]) Ber. **42**, 4324 (1909). — [3]) Ebend., S. 4327.

allgemein das Auftreten von Farbenerscheinungen verbunden. Welche wichtige Rolle diese Erkenntnis A. Werners bei der Erklärung der Konstitution der farbigen Salze der Nitrophenole, Oximidoketone, der Chinhydrone usw. schon gespielt hat, haben wir im Kapitel „Farbe und Konstitution“ bereits gesehen.

XVII.

Neuere elektrochemische Theorien[1]).

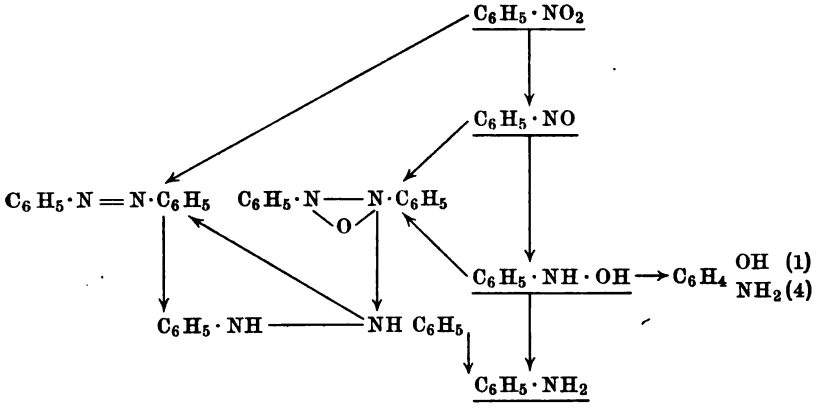
Das Studium der elektrolytischen Reduktion organischer Körper hat zu einer Aufklärung des Mechanismus dieser Reduktion geführt. Besonders erfolgreich war man hier bei den Nitrokörpern. Auf den grundlegenden Untersuchungen von K. Elbs[2]), Häussermann[3]) und Gattermann[4]) fußend, hatte W. Loeb[5]) einen Mechanismus der Reduktion in alkalischer Lösung abgeleitet, der zunächst ein Orthohydrat, z. B. beim Nitrobenzol $C_6H_5.N(OH)_4$ annahm. Infolge der alkalischen Reduktion sollten dann der Reihe nach intermediär die Radikale: $RN(OH)_3-$, $RN(OH)_2=$, $RN(OH)\equiv$ und $RN\equiv$ entstehen, von denen dann je zwei zu Azoxy- Azo- u. -a-Körpern zusammentreten. Doch zeigte 1898 F. Haber[6]), daß sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung als primäre Reduktionsprodukte des Nitrobenzols:

$$C_6H_5NO \text{ und } C_6H_5.NHOH$$

auftreten, die sich in alkalischer Lösung zu Azoxykörpern vereinigen. In stark saurer Lösung wird $C_6H_5.NHOH$ zu p-Amidophenol umgelagert, in schwach saurer Lösung wird es zu Anilin reduziert. Aus diesen Arbeiten ist das sogenannte Habersche Reduktionsschema für Nitroverbindungen hervorgegangen, durch das man imstande ist, den Verlauf der Reduktion eines Nitrokörpers zu beurteilen. Dies Schema ist im folgenden wiedergegeben:

---

[1]) Zum Teil bearbeitet nach Wilhelm Ostwald, „Die Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre“, 1896. Svante Arrhenius, „Theorien der Chemie“, Leipzig 1906. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. **43**, 39 (1891). — [3]) Chem.-Ztg. **1893**, 129, 209. — [4]) Ber. **26**, 1844 (1893); **27**, 1927 (1894). — [5]) Zeitschr. f. Elektrochem. **2**, 523 (1896); **3**, 39 (1897). — [6]) Ebend. **4**, 506 (1898).



In diesem Schema bedeuten die senkrechten Pfeile elektrochemische Reduktionsvorgänge, die anderen rein chemische Umsetzungen bzw. Umlagerungen [1]). —

Es war vorauszusehen, daß die neuere außerordentliche Entwickelung der Elektrochemie und der Verwandtschaftslehre ihre Lichter auch auf die Beziehungen der Atome untereinander werfen würde. Sehen wir an der Hand der geschichtlichen Entwickelung, ob durch die neue Beleuchtung die Einseitigkeit, die der Werdegang der Kekuléschen Theorie mit sich brachte, ausgeglichen wird.

Als ein Mangel der Berzeliusschen Theorie war es immer empfunden worden, daß sie auf keine zahlenmäßigen Beziehungen zwischen Elektrizitätswirkung und chemischen Erscheinungen gegründet war. Aber das erste grundlegende Gesetz hierüber wurde erst 1833 von Michael Faraday entdeckt. Es war das „Gesetz von der festen elektrolytischen Aktion". „Bei der Zerlegung eines Stoffes durch den elektrischen Strom ist die zerlegte Menge des Stoffes proportional der durchgegangenen Elektrizitätsmenge, und die gleichzeitig ausgeschiedenen Mengen der verschiedenen Stoffe stehen im Verhältnis der chemischen Äquivalentverhältnisse." Dieses Gesetz leitete die quantitative Periode der Elektrochemie ein.

[1]) Näheres siehe K. Elbs, „Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate", 2. Aufl., Halle, Knapp, 1911; K. Brand, „Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper", Stuttgart, Enke, 1908; Loeb, Elektrochemie organischer Verbindungen; A. Moser, „Die elektrolytischen Prozesse der organischen Chemie"; Halle, Knapp, 1910.

Freilich auf die Theorie von Berzelius übte das Gesetz keinen Einfluß aus, ja, es stand mit deren Voraussetzungen in scheinbarem Widerspruch, und der große schwedische Chemiker zweifelte deshalb an Faradays Resultaten. Berzelius hatte vorausgesetzt, daß die verschiedenen Atome eine verschieden große elektrische Ladung besitzen: Je größer die Ladung zweier entgegengesetzt elektrischen Atome ist, desto stärker ziehen sie sich an, desto größer ist ihre chemische Verwandtschaft. — Nun hatten Faradays Untersuchungen mit einemmal ergeben, daß alle Atome eine gleich große positive oder negative Ladung besitzen. Wie sollte da ein Unterschied in der chemischen Verwandtschaft bestehen?

Faraday hatte ganz sachgemäß zwischen der Stromstärke (Elektrizitätsmenge × Zeit) und der Stromintensität (elektromotorische Kraft) unterschieden. Aber Berzelius verwechselte beide Begriffe und faßte es so auf, als ob bei gleichen Elektrizitätsmengen auch die anziehenden Kräfte gleich sein müßten. Dadurch kam eine Aufnahme des Faradayschen Gesetzes in die führende Theorie nicht zustande. Erst 1881 gelang es H. v. Helmholtz, das Faradaysche Gesetz mit der inzwischen zur Herrschaft gelangten Valenztheorie zu verknüpfen.

Von Faraday stammt auch der Grundstock der noch heute üblichen elektrochemischen Nomenklatur: Elektrode, Elektrolyt, Kationen, Anionen. Ionen nannte er die Stoffe, welche zu den Elektroden gehen. Das Studium dieser Ionen vermittelte in der Folge die wesentlichsten Fortschritte der elektrochemischen Ansichten, freilich erst im Laufe vieler Jahrzehnte. Daß das nicht rascher ging, lag zum Teil an Faraday selbst. In seinen Arbeiten lagen gleichzeitig Hemmung und Fortschritt. Er hatte beobachtet, daß sehr schwache Ströme durch Elektrolyte gehen können, ohne eine sichtbare chemische Zersetzung hervorzurufen. Darum nahm er an, daß neben einer mit chemischer Zersetzung verbundenen Leitung auch eine ohne Zersetzung erfolgende — gleichsam metallische — stattfinde. Erst spätere Forschungen von Buff u. a. widerlegten diese Ansicht und wiesen nach, daß die elektrolytische Leitung des Stromes stets mit chemischer Zersetzung verbunden ist. Man berechnete, daß mit jedem Grammäquivalent eines Stoffes eine Elektrizitätsmenge von 96540 Coulombs wandert. Da nun das Äquivalentgewicht eines Stoffes

gleich dem Atomgewicht dividiert durch die Valenz ist, so konnte Helmholtz 1881 den Kontakt mit der damals herrschenden Valenztheorie herstellen. In seiner berühmten Faraday-Lektüre sprach er das Gesetz der festen elektrolytischen Aktion folgendermaßen aus: „Dieselbe Strommenge macht in verschiedenen Elektrolyten in gleichen Zeiten gleich viele Valenzen frei und führt sie in andere Kombinationen über."

Da nun Anzeichen dafür vorlagen, daß nicht nur Säuren, Basen und Salze, sondern alle Stoffe Elektrolyte sind, so führte Helmholtz weiterhin folgendes aus: „Wenn wir aus den Tatsachen schließen, daß jede Affinitätseinheit mit einem Äquivalent Elektrizität, entweder positiver oder negativer, geladen ist, so können elektrisch neutrale Verbindungen nur auf die Weise entstehen, daß jede positiv geladene Einheit sich unter dem Einfluß einer mächtigen elektrischen Anziehung, mit einer anderen Einheit, die negativ geladen ist, vereinigt. Sie sehen, daß so Verbindungen hervorgebracht werden müssen, in denen jede Affinitätseinheit jedes Atoms mit einer und nur einer Einheit eines anderen Atoms verbunden ist. Das ist, wie Sie sofort erkennen, die moderne chemische Theorie der Valenz, die alle gesättigten Verbindungen umfaßt." . . . „Ungesättigte Verbindungen mit einer geraden Anzahl unverbundener Affinitätseinheiten bieten keinen Einwand gegen eine solche Hypothese; sie können mit gleichen Äquivalenten entgegengesetzter Elektrizität geladen sein." . . .

Hatte Faraday durch seine irrige Ansicht, daß außer elektrolytischer auch metallische Leitung in Elektrolyten möglich sei, den Fortschritt gehemmt, so gab er durch eine Bemerkung in seinen späteren Arbeiten Anstoß zu überaus wichtigen Erkenntnissen auf dem Gebiete der Affinitätslehre. Er wies nämlich 1840 darauf hin, daß der elektrische Strom Arbeit leisten kann. Wenn durch bloße Berührung Elektrizität entstehen könne, so wäre das gleichbedeutend mit einer Schaffung von Arbeit aus nichts. Dieser Gedanke ist bald nach der Entdeckung des Satzes von der Erhaltung der Kraft aufgegriffen worden, und W. Thomson und Helmholtz wandten die Gesetze der mechanischen Wärmetheorie auf galvanische Ketten an.

Wenn eine Verbindung durch den elektrischen Strom zerlegt wird, so muß dieser Arbeit zur Überwindung aller Kräfte leisten, die die Bestandteile des Moleküls zusammenhalten. Diese Arbeit

ist das Produkt aus der zur Zerlegung notwendigen Elektrizitätsmenge und der elektromotorischen Kraft. Da nun bei der elektrolytischen Zersetzung irgend eines Grammäquivalents stets dieselbe Elektrizitätsmenge erforderlich ist (96540 Coulombs), so ist die Arbeit, die zur Zerlegung verbraucht wird, der elektromotorischen Kraft proportional. Dieselbe Arbeit, die zur Zersetzung einer chemischen Verbindung nötig ist, ist auch für ihren Aufbau erforderlich. Somit kann die elektromotorische Kraft als Maß der Affinität betrachtet werden. Es kann hier nicht ausgeführt werden, wie sich bei den diesbezüglichen Arbeiten ergab, daß die Affinität der Bildungswärme nicht proportional zu sein braucht, sondern wie nur der Betrag in Betracht kommt, den Helmholtz „freie Energie" nannte. Jedenfalls konnte man in reversiblen Prozessen durch Bestimmung der elektromotorischen Kräfte Affinitäten messen, und Berechnungen von Helmholtz, Richarz und Ebert ergaben, daß die elektrischen Kräfte, welche die Atome im Molekül zusammenhalten, von solcher Größe sind, daß sie die hauptsächlichsten sein müssen, wenn sie nicht die einzigen sind.

Die für die Entwickelung der anorganischen und analytischen Chemie so wichtige sogenannte Ionentheorie hat eine höchst anschauliche Interpretation obiger Erscheinungen ermöglicht. Energetische Betrachtungen haben zu der Annahme geführt, daß in Lösungen, die den elektrischen Strom leiten, die Moleküle bereits in äquivalente Mengen positiver und negativer Ionen gespalten sind, so daß der elektrische Strom die hierzu erforderliche Arbeit nicht mehr zu leisten braucht. Die Ionen sind im Sinne dieser Theorie Atome oder Atomkomplexe, die mit einer oder mehreren Einheiten der Elektrizitätsmenge (96540 Coulombs) behaftet sind. Sie sind in ihren Eigenschaften völlig verschieden von den Elementen, und Walter Nernst sieht die Ionen als gesättigte chemische Verbindungen an[1]). Dabei ist der eine Bestandteil das Atom bzw. der Atomkomplex, der andere die als Einheit gedachte Elektrizitätsmenge von 96540 Coulombs, das sogenannte Elektron. Die verschiedenen Ionen unterscheiden sich nun dadurch, daß sie die Elektronen verschieden fest gebunden haben, daß die elektrische Ladung verschieden fest an ihnen haftet. Durch eine geniale Verknüpfung der osmotischen

[1]) Theoretische Chemie, 5. Aufl. 1908, S. 391 f.

Gesetze mit der Ionentheorie gelang es W. Nernst, in der sogenannten Zersetzungsspannung ein gewisses Maß für die Energie zu finden, mit der die Elektrizität in den Ionen an den Atomen und Atomgruppen haftet. Für die Entladung eines Ions ist stets eine bestimmte elektromotorische Kraft nötig, deren Wert für die gleichen Ionen gleich groß, für die verschiedenen aber verschieden groß ist. So gelang es, zahlenmäßige Beziehungen für die Kraft, mit der die Einheit der Elektrizitätsmenge an den Atomen und Atomgruppen haftet, zu erhalten.

Aus diesen Arbeiten entwickelten erst R. Abegg und G. Bodländer gemeinsam und dann Abegg[1]) allein eine Theorie, die bisher zwar vorzugsweise der Systematik anorganischer Verbindungen diente, doch auch auf die organischen Verbindungen angewendet wurde. An Stelle der Verwandtschaft der Atome zueinander betrachten beide Forscher die Verwandtschaft der Atome zur Einheit der elektrischen Ladung, zum Elektron. Sie nennen diese Größe, die meßbar ist, Elektroaffinität.

Wir denken uns die Affinität den Atomen innewohnend. Trotz beliebiger Stärke können durch die Affinität eines Atoms nie beliebig viele, sondern stets nur eine beschränkte, relativ kleine Anzahl anderer Atome gebunden werden. Aus dieser Erfahrungstatsache entstand der Begriff der Valenz. Will man Atom- und Molekularverbindungen von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus erklären, so darf man keine konstante Valenz annehmen, sondern eine Maximalvalenz, die in den Verbindungen des Elementes nicht immer erreicht zu sein braucht. Die Atome haben vielmehr die Fähigkeit, ihre Valenzen je nach den äußeren Bedingungen (Druck und Temperatur) und vor allem je nach der Natur der ihnen gegenübertretenden Elemente in wechselnder Anzahl zur Wirkung zu bringen. Dieser Valenzwechsel vollzieht sich gesetzmäßig. Die Valenz eines Elementes variiert z. B. desto stärker, je verschiedener die ihm entgegentretenden Elemente sind. Ein Maß für die Verschiedenheit der Elemente ist nun eben die Elektroaffinität. Sie läßt sich nach dem periodischen System der Elemente leicht übersehen und gliedern. Ihre extremsten Unterschiede erreicht die Elektroaffinität in den Endgliedern der Hori-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**, 453 (1899); **39**, 330 (1904). Siehe auch R. Abegg, „Versuch einer Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen". Christiania Videnskabs-Selskabets Skrifter 1902, Nr. 12.

zontalreihen des periodischen Systems. Die Valenz für Ionenladung nennt Abegg Elektrovalenz, und auf die Wirkung entgegengesetzter Elektrovalenzen sucht er alle Affinitätsäußerungen zurückzuführen[1]). Dazu nimmt Abegg weiter an, daß jedes Element sowohl eine positive wie eine negative Maximalvalenz besitzt, die sich beide bei allen Elementen zur Zahl 8 summieren. Die Elektrovalenz der Elemente ist also polar. Je nachdem die positiven oder negativen Maximalvalenzen vorherrschen, spricht man von Normal- und Kontravalenzen. Normalvalenzen heißen die an Zahl geringeren, an Wirkungswert aber stärkeren positiven oder negativen Valenzen, Kontravalenzen die anderen. Die positive Maximalvalenz entspricht dabei der Gruppennummer des periodischen Systems, und somit ist folgendes die Verteilung der Elektrovalenzen:

I	II	III	IV	V	VI	VII	Gruppe des periodischen Systems
+1	+2	+3	+4	−3	−2	−1	Normalvalenzen
−7	−6	−5	−4	+5	+6	+7	Kontravalenzen

In dieser schon mehr quantitativen Form ist also der alte Berzeliussche Gedanke von der Polarität der Elemente in modernem Gewande wieder aufgelebt[2]).

In den Anfangs- und Endgruppen des periodischen Systems sind die Pole stark einseitig ausgeprägt, denn die Normalvalenzen haben nur die Zahl 1. Nach der Mitte des Systems zu nähern sich die Zahlen der Normal- und Kontravalenzen mehr und mehr in ihrer Zahl und Stärke. Dadurch können die Atome sich vielseitiger verbinden, und gerade der Kohlenstoff gehört der Gruppe an, in der Normal- und Kontravalenzen in gleicher Zahl vorhanden sind. Aus diesem Grunde ist er nach Abegg auch in so hohem Maße befähigt, sich mit sich selbst zu verbinden und sowohl positive (H, Zn und andere) als auch negative Elemente (Cl, O usw.) an sich zu fesseln. So kommt es, daß die Methylgruppe im $Zn(CH_3)_2$ negativ, im $Cl.CH_3$ positiv fungiert.

[1]) Die Affinität des negativen Elektrons zur Materie ist dabei erfahrungsgemäß geringer als die des positiven Elektrons. — [2]) Siehe auch D. Mendelejew, „Grundlagen der Chemie", 5. Aufl. 1889, 10. Kap., S. 304, wo Mendelejew bereits ganz ähnliche Ableitungen in bezug auf die Valenzen der Atome macht (freundl. Privatmitteilung von Herrn Dr. Decker).

Woher kommt es aber, daß von den acht Valenzen, die Abegg dem Kohlenstoff zuschreibt, sich in den weitaus meisten Fällen nur vier betätigen? Abegg nimmt, um dies zu erklären, an, daß die Betätigung der einen Valenzart die der anderen verhindert. Wird also eine positive Elektrovalenz gesättigt, so wird damit eine negative so gut wie völlig ausgeschaltet.

Beruht nun die gegenseitige Bindung zweier Kohlenstoffatome auch auf polarem Gegensatz? Im $H_3C.CH_3$ müßten dann die zwei Kohlenstoffatome entgegengesetzt polare Funktionen haben. Da wir oben sahen, daß CH_3 sowohl positiv wie negativ fungieren kann, ist dies Prinzip bei der Bildung von Äthan aus zwei Methylgruppen nicht ausgeschlossen.

Im C_2H_5Cl betätigt das chlorierte Kohlenstoffatom dem Chlor gegenüber eine positive Valenz. Es dürfte dadurch zur Entwickelung einer negativen Valenz mehr geneigt sein als das andere Kohlenstoffatom, das ihm gegenüber eine positive Valenz entwickelt. Bei weiterer Chlorierung von C_2H_5Cl tritt erfahrungsgemäß Cl zu dem Kohlenstoffatom, das schon Cl trägt. Dadurch wird das schon substituierte Kohlenstoffatom veranlaßt, dem Chlor gegenüber weitere positive Valenzen zu betätigen, und damit noch begieriger, zur Bindung an das Nachbaratom negative Valenz zu verwenden. Vielleicht entspringt sogar die Neigung des Chlors, zu Chlor an Kohlenstoff zu treten, einer Tendenz der Atome sich gegenseitig mit entgegengesetzt polaren Valenzen zu binden. Möglicherweise ist diese Tendenz die Ursache für Umlagerungen und Anlagerungen folgender Art:

$$CH_3.CH_2.CH_2Br \longrightarrow CH_3CHBrCH_3$$
$$CH_3.CH{=}CH_2 + HJ \longrightarrow CH_3CHJCH_3.$$

Auch die leichte Abspaltung von CO_2 aus zweibasischen Säuren der Formel $=C<^{COOH}_{COOH}$ oder NO_2CH_2COOH hat in dieser Tendenz ihren Grund. „Ferner spricht vielleicht in diesem Sinne, wenn in den aromatischen Verbindungen mit einem negativen Substituenten eine zweite negative Substitution häufig nicht in die benachbarte o-Stellung, sondern in die um ein Kohlenstoffatom entferntere Metastellung eintritt, wobei dann das zwischenliegende nichtsubstituierte Kohlenstoffatom gegen die beiden substituierten Nachbarn gleichzeitig in die nunmehr doppelt bevorzugte Stelle des polaren Gegensatzes gebracht wird.“

Obwohl die CH_3-Gruppe, wie ausgeführt, sowohl eine positive wie eine negative Valenz betätigen kann, verbindet sie sich erfahrungsgemäß am liebsten mit einer positiven Kohlenstoffvalenz. „Die CH_2-Gruppe, in der nur zwei negative Valenzen wirken, wird jedenfalls zu negativer Valenzbetätigung bereitwilliger sein als die CH_3-Gruppe, und allgemein, je weniger ein Kohlenstoffatom mit Wasserstoff gesättigt, also negativ fungierend beansprucht wird, um so leichter kann es anderweitig noch negative Valenz ausüben. In dem negativen Charakter ungesättigter Radikale ... können wir eine gewisse Bestätigung hierfür erblicken."

Über die Wirkung organischer Substitution auf die Ammoniumsalze äußert sich Abegg folgendermaßen: „Die valenztheoretische Auffassung zunächst eines einfachen Ammoniumsalzes wie NH_4Cl kann ... nicht mit Stickstoffvalenzen nur einer Art geschehen." ... „Von den dem Stickstoff gegenüber zweifellos positiven Wasserstoffatomen können nur drei durch die drei in maximo vorhandenen negativen N-Valenzen gebunden sein, das vierte Wasserstoffatom muß dagegen durch eine positive N- und seine eigene negative Kontravalenz gehalten werden. Die Lockerkeit dieser Kontravalenzbindung, die in der Ammoniakabspaltung der Ammoniumsalze deutlich zutage tritt, rührt nun wohl weniger von einer geringen Affinität der positiven Stickstoffvalenzen her, ... vielmehr ist es die Schwäche der negativen H-Kontravalenzen, die diese Bindung instabil macht. Substituiert man nun Alkyle für die Wasserstoffatome, so werden die N-Valenzen jetzt gegen C-Atome wirken und deren negative Valenzen sind zweifellos viel stärker als die des Wasserstoffs, wie die Existenz vieler Metalloxyde beweisen kann, deren entsprechende Wasserstoffverbindungen fehlen. Dies gilt mindestens für das vierte der substituierenden Alkyle, während die drei ersten auch durch negative N- und positive C-Valenz gebunden sein könnten. Gerade bei der vierten Substitution tritt ja aber auch die auffällige Zunahme der Bindungsfestigkeit ein; denn es ist kaum zweifelhaft, daß die Schwäche der niedriger substituierten N-Basen eine Folge ihrer Anhydrisierung, also Lösung der N'—H'-Bindung ist. Nimmt man diese Deutung an, so muß man auch schließen, daß die ersten drei Alkyle durch die drei negativen Stickstoffvalenzen gebunden sind, da sonst das H-Atom der vierten Stelle immer Gelegenheit

finden könnte, sich durch eine der freien negativen N-Valenzen haltbar zu binden, während es tatsächlich immer sehr labil gebunden erscheint“ (S. 372 bis 373).

„Es ist kein Zweifel, daß die Einführung von Elementen oder Radikalen ausgesprochener Polarität (Metalle, Sauerstoff, Halogene usw.) in organische Verbindungen deren Reaktionsfähigkeit außerordentlich erhöht. Wir könnten dies also dahin interpretieren, daß Atome oder Atomgruppen, die z. B. mit H oder C sehr indifferente Verbindungen liefern, weil keiner der beiden Partner polar wesentlich verschieden von dem anderen ist, chemisch aktiv werden, wenn sie durch einen stark polaren Substituenten in einen polaren Gegensatz gedrängt werden. Um ein einfaches Beispiel zu geben: $CH_3.H$ wirkt deshalb nicht auf HCl ein, weil zwischen H und CH_3 kein genügender Polaritätsunterschied besteht, dagegen reagiert $CH_3.OH$ mit HCl, weil nunmehr dem Radikal CH_3 durch das negative OH eine deutlich positive Rolle aufgezwungen worden ist; die doppelte Umsetzung ergibt CH_3Cl und H_2O. Anders reagiert CH_3, wenn es an Metall gebunden ist [z. B. als $Zn(CH_3)_2$]; dann wird es in die negative Rolle gedrängt, und es bildet sich neben Metallchlorid $CH_3.H$. Das Resultat der Reaktion kann also verschieden sein, wichtig ist in diesem Zusammenhange nur das Handinhandgehen der Reaktionsfähigkeit mit den Polaritätsunterschieden in der Molekel“ (S. 375).

In neuerer Zeit hat Abegg aus den vielen Beispielen, die die organische Chemie zu liefern vermag, diejenigen herausgegriffen, welche von der Grignardschen Reaktion umfaßt werden [1]). Bei diesen wichtigen Synthesen wirken organische Magnesiumhalogenverbindungen auf Aldehyde, Ketone, Ester und andere Verbindungen ein. Wie wir gesehen haben, können z. B. Alkyle sowohl positive (in den Halogenalkylen) als auch negative (in den Metallalkylen) Funktionen in den Molekülen versehen. Bei den Magnesiumhalogenalkylen ist das Alkyl aus seiner ursprünglich (in Halogenalkyl) positiven Rolle in die negative gedrängt worden, zu der es in dieser Verbindung wenig Neigung hat. Es strebt deshalb, aus dieser in eine passendere überzugehen, ebenso wie der Magnesiumhalogenkomplex bestrebt ist, einen geeigneteren

[1]) Ber. 38, 4112 (1906).

Verbindungsgenossen als Alkyl zu finden. Dies sind bei den Magnesiumhalogenverbindungen die treibenden, gewissermaßen latenten Kräfte. Sie können z. B. bei der Einwirkung auf Ketone ausgelöst werden. Indem hier das doppelt gebundene Ketonsauerstoffatom sich aufrichtet, hat der Magnesiumhalogenrest Gelegenheit, die stärkere negative Valenz des Sauerstoffs zu ergreifen, während gleichzeitig das negative Alkyl der Magnesiumverbindung in dem Ketonrest durch die freigewordene Kohlenstoffvalenz festgelegt wird. Daß diese Valenz positiv fungiert hatte, erhellt durch ihre vorherige Bindung an den negativen Sauerstoff. So entspricht hier die Neuordnung der Valenzen einem stabileren Zustande.

Die Reaktion der organischen Magnesiumhalogenverbindungen auf Säureester gibt einen interessanten Aufschluß über die polare Konstitution der Komponenten dieser Ester. Je nach den einwirkenden Reagenzien können diese Körper nach folgenden zwei Typen reagieren:

$$(R.COO)^{-}\text{Alkyl}^{+} \quad \text{oder} \quad (RCO)^{+}(O\text{-Alkyl})^{-}.$$

Bei der Grignardschen Reaktion spalten sie sich nach dem zweiten Typus. $(-O\text{-Alkyl})^{-}$ geht an $-Mg\text{-Halogen}$. Ein zweites Molekül Magnesiumhalogenverbindung reagiert nun mit der C=O-Gruppe, während gleichzeitig das Alkyl des ersten Moleküls zur Bildung von $(Alkyl_2\text{-}C.O)^{-}.(Mg\text{-Halogen})^{+}$ verwendet wird.

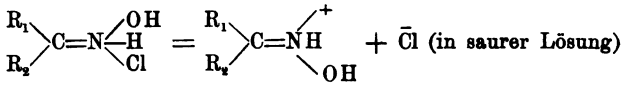
„Auch die Einlagerung von CO_2, COS und SO_2 in dem organischen Teile der Grignardschen Verbindungen trägt offenbar dem Bedürfnis des organischen Restes Rechnung, der ihm durch das Magnesium aufgezwungenen negativen Funktion besser gerecht werden zu können."

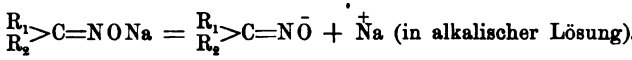
Endlich sei noch eine Interpretierung der Stabilität bzw. Umwandlung stereomerer Oxime mitgeteilt, die Abegg bereits früher gab [1]).

Die Oxime können oft sowohl Salze mit Säuren als auch mit Basen geben. Werden diese Salze gelöst, so funktioniert das Ion des Oxims in einem Falle als Kation (saure Lösung), im anderen Falle als Anion (alkalische Lösung). Es nimmt also in einem Falle eine positive, im anderen eine negative Ladung auf. Diese Ladung denkt man sich am einfachsten an der Stelle im Molekül

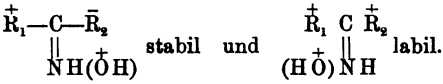
[1]) Ber. 32, 291 (1899).

lokalisiert, wo die Dissoziation des anderen Ions erfolgt, also am Sauerstoff der Oximidogruppe, z. B.:

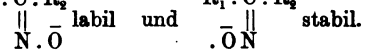




Man kann nun noch die weitere Annahme machen, daß auch R_1 und R_2 elektrische Ladungen besitzen, und dann sind die Oxime stabil, die ihre positive Radikalladung über der negativen Oximladung haben. Dann wären in saurer Lösung:



Analog in alkalischer Flüssigkeit:



Damit hat man Gesichtspunkte für die Beurteilung der relativen Stabilität dieser Oxime gefunden, und aus den Dissoziationskonstanten von Säuren und Basen, welche R_1 und R_2 in passender Bindung enthalten, kann man eine sich abstufende Reihe von Radikalen zusammenstellen. Nach Abegg ergab sich diese Reihe wie folgt:

$$-COOH,\ Cl,\ C_6H_5,\ C_6H_4X,\ H,\ Alkyle,\ CH_3\ +.$$

Diese Reihe stimmt im wesentlichen mit derjenigen überein, welche A. Hantzsch[1]) nach Maßgabe der chemischen Anziehung der Radikale zur Oximgruppe zusammengestellt hat.

J. Starks theoretische Ansichten[2]). Soviel und so erfolgreich von den Chemikern bei ihren bisherigen Spekulationen mit Atomen operiert wurde, so wenig haben sich über deren innere Struktur Ansichten durchgesetzt und als fruchtbar erwiesen. Es genügte die Annahme, daß die analysierbaren materiellen Körper aus chemischen Atomen zusammengesetzt sind, die eine bestimmte

[1]) Ber. **25**, 2164 (1892). — [2]) J. Stark, Jahrb. der Radioaktivität und Elektronik **5**, 124ff. (1908); **6**, 12 (1909); **9**, 15ff. (1912); ferner Physikal. Zeitschr. **9**, 85, sowie H. Ley, „Farbe und Konstitution", S. 68ff., 103 (1911).

Masse haben. Die Eigenschaft dieser als unteilbar gedachten Partikelchen suchten sie durch ihr relatives chemisches Verhalten bei der Bildung von Verbindungen und aus Annahmen über Volumen, geometrische Gestalt und auch Bewegung derselben zu erklären.

Die Physiker waren freilich schon längst durch das Studium der Spektralanalyse, der Strahlungen der radioaktiven Substanzen usw. zu der Ansicht gekommen, daß die Atome zusammengesetzte Körper sein müssen. Das Studium der radioaktiven Substanzen führte zu einer Hypothese, die bei gewissen Elementen einen direkten Atomzerfall annimmt und die sich bisher überraschend gut bewährt hat. Die Erfahrungen auf diesen Gebieten führten in der Verallgemeinerung unter anderem zu folgenden Annahmen:

1. Aus verschiedenen chemischen Individuen lassen sich kleine, negativ elektrisch geladene Partikelchen gleicher Art abspalten, deren Masse etwa $^1/_{1700}$ der eines Wasserstoffatoms beträgt und deren Ladung sich auf $4{,}7 \times 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten beläuft. Diese kleinen elektrischen Massen heißen Elektronen.

2. Diese aus den verschiedensten chemischen Individuen abtrennbaren Elektronen sind untereinander identisch an Masse und Ladung.

3. Nachdem aus einem chemischen Atom ein oder mehrere Elektronen abgespalten sind, bleibt ein Rest übrig, der eine äquivalente positive Ladung besitzt (positives Ion, Archion). Die Masse dieses positiv geladenen Restes hat die Größenordnung eines Atoms. Bisher ist es noch nicht gelungen, die positive Ladung von diesem Rest zu entfernen, ohne das ganze Individuum zu vernichten[1]). Die positiven Reste aus verschiedenen Atomen sind somit verschieden voneinander.

Während man also aus verschiedenartigen Körpern identische Elektronen abspalten kann, gelingt es nicht, daraus identische positive Quanten zu gewinnen.

Man muß nach diesen Erkenntnissen annehmen, daß in den Atomen der Körper Elektronen mit positiv geladenen Resten

---

[1]) Spaltet sich z. B. positive Elektrizität in Form von α-Strahlen ab, so hat das bei radioaktiven Substanzen eine Umwandlung des Atoms zur Folge.

(Archionen) verbunden sind, daß die Atome aus ihnen bestehen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die positiven Reste auch aus Elektronen aufgebaut sind. Bisher hat man aber noch keine sicheren Anhaltspunkte dafür gewinnen können. Die positive Ladung eines Archions ist nach Stark nicht gleichmäßig durch das Atom verteilt, sondern hat ihren Sitz in einer bestimmten Partie des Atoms, nämlich in dem positiven Quantum, von dem das negative Elektron fortgenommen wurde, das seine Ladung nach außen kompensierte.

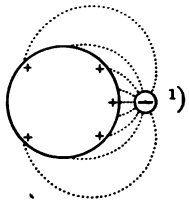
Die positiven und negativen Quanten dürften somit Teile der chemischen Atome sein und im Inneren und auf der Oberfläche derselben miteinander verbunden vorkommen. Wird aus dieser Vereinigung ein elektrisches Quantum abgetrennt, so entstehen ein positives und ein negatives Ion.

Stark nimmt an, daß sich die elektrischen Quanten innerhalb eines chemischen Atoms in gewissen Rahmen ohne Zusammenstoß bewegen. Dann sind im chemischen Atom elementare widerstandslose Stromkreise (elektrische Felder) vorhanden. Dadurch entstehen natürlich wieder magnetische Felder um die Quantenstromkreise.

An der Oberfläche der Atome müssen deshalb neben elektrischen auch magnetische Kräfte vorkommen. Nach den bisherigen Erfahrungen scheinen die magnetischen Kräfte im Vergleich mit den elektrischen gering zu sein. Ob sie eine Rolle bei der Anziehung und dem Zusammenhalt der Atome spielen, ist zweifelhaft. Ausgeschlossen ist ihre Mitwirkung nicht. Nach Berechnungen von Stark kann die Gravitationskraft zwischen den Atomen eines Moleküls neben der elektrischen Kraft vernachlässigt werden.

Nach J. Stark ist nun ein chemisch reagierendes Atom folgendermaßen konstituiert. Es besteht 1. aus dem Atom, das an seiner Oberfläche ausgedehnte positive Sphären besitzt, und 2. dem Atom gegenüberstehend oder auf seiner Oberfläche liegend, ein oder mehrere Elektronen, deren Masse also im Vergleich zu der des Atoms klein ist. Sowohl die positiven Sphären des Atoms als auch die negativen Elektronen senden Kraftlinien aus, die gegenseitig ineinander übergehen. Im einfachsten Fall erhält man folgendes Bild (Fig. 8):

Fig. 8.



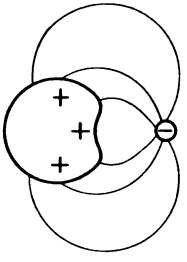
[1])

Solche nahe der Oberfläche des Atoms befindliche Elektronen sind es nun, die die Bindung eines Atoms an ein anderes vermitteln. Diese die Vereinigung der Atome bedingenden Elektronen nennt Stark Valenzelektronen. Sie üben diejenige Funktion im Molekül aus, für die sich die Chemiker den Begriff Valenz gebildet haben. Mehrwertig reagierende Stoffe haben natürlich mehrere Valenzelektronen in der Nähe der Oberfläche ihres Atoms.

Als Valenzzahl eines chemischen Elements bezeichnet J. Stark die Zahl der an der Oberfläche liegenden Valenzelektronen. Von den Valenzelektronen gehen elektrische Kraftlinien aus, die die Atome zu Molekülen vereinigen können. Das geschieht so, daß elektrische Kraftlinien zum Teil an positive Sphären des eigenen Atoms geheftet bleiben, zum Teil an positive Sphären fremder Atome sich ketten [2]).

Die Qualität der Valenz (ob + oder —) wird bedingt durch die geometrische Form und Ausdehnung des von einem Valenzelektron ausgehenden Feldes elektrischer Kraftlinien. Bei positiven Atomen tritt das negative Elektron, seine Kraftlinien verlängernd, weit aus der Oberfläche des Atoms hervor, z. B. bei Natrium [3]):

Fig. 9.

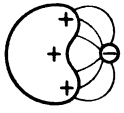


[1]) Ganz neuerdings, Physik. Zeitschr. **13**, 585 (1912), benutzt J. Stark Fig. 9 an Stelle der obigen. — [2]) Im gasförmigen Zustande verlaufen nach Stark alle Kraftlinien innermolekular. Im flüssigen und festen Zustande tritt ein Teil der Kraftlinien aus dem eigenen Molekül heraus, heftet sich an benachbarte Moleküle und bindet sie zu einem festen Aggregat zusammen. — [3]) Bildliche Darstellungen für zwei- und dreiwertige positive Atome siehe Zeitschr. f. Elektrochemie **1911**, S. 515, sowie J. Stark, Prinzipien der Atomdynamik **2**, 104 f. Leipzig, Hirzel (1911).

Im Falle der Abtrennung des negativen Valenzelektrons wird die Gesamtladung des Atoms positiv.

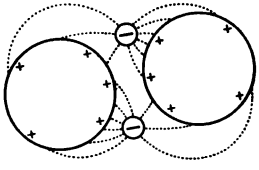
Bei negativen Elektronen ist das Valenzelektron, indem es seine Kraftlinien zusammenzieht, mehr in die Atomoberfläche zurückgetreten und läßt einen Teil der positiven Fläche von außen her ungesättigt. Kommt nun in die Nähe dieses Teiles ein fremdes, freies negatives Elektron, so heftet es sich an den positiven Flächenteil und das Atom nimmt eine negative Gesamtladung an, z. B. für Cl [1]) (Fig. 10):

Fig. 10.



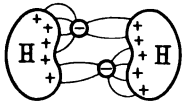
Das Valenzelektron in Fig. 9 und 10 nennt man „ungesättigt", da es nach Starks Annahme imstande ist, einige seiner Kraftlinien auch positiven Sphären anderer Atome zuzuwenden. Indem diese Kraftlinien diejenigen der positiven Sphären des zweiten Atoms sättigen, vereinigen sich zwei oder mehr Atome zu Molekülen. Im einfachsten Fall sieht eine solche Vereinigung so aus (Fig. 11):

Fig. 11.



oder nach den neuesten Ansichten Starks für 1 Mol. Wasserstoff (Fig. 12):

Fig. 12.



Diese Valenzelektronen heißen gesättigt, und solche gesättigte Valenzelektronen kommen nur in chemischen Verbindungen vor.

Bei der Bindung zweier Atome durch Valenzelektronen werden die Kraftlinien in der Umgebung eines Atoms verkürzt, es tritt eine Kontraktion der elektrischen Kraftfelder an der Oberfläche der Atome ein. Darin sieht Stark den Grund für die Volumänderungen, die bei chemischen Reaktionen beobachtet

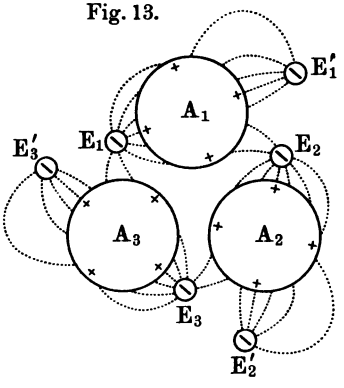
[1]) Bildliche Darstellungen für ein zweiwertiges negatives Atom siehe Zeitschr. f. Elektrochemie **1911**, S. 515, sowie J. Stark, Prinzipien der Atomdynamik **2**, 105.

werden. Eine Volumkontraktion entspricht einer exothermischen Reaktion.

Nun kann ein Valenzelektron seine Kraftlinien außer an sein eigenes an ein oder mehrere fremde Atome binden. Im ersteren Falle entstehen einfach gesättigte Körper, die gewöhnlichen chemischen Verbindungen, im letzteren Falle die sogenannten Molekularverbindungen[1]), komplexen Verbindungen usw.

Außer gesättigten und ungesättigten Valenzelektronen unterscheidet Stark noch gelockerte Valenzelektronen. Sie sind zwar nicht an fremde Atome gebunden, aber durch die Nähe abstoßender fremder Valenzelektronen von ihrem Sitz auf dem Atom um einen geringen Betrag fortgedrängt. Gelockerte Valenzelektronen können z. B. bei der Bindung dreier Atome mit je zwei Valenzelektronen entstehen, wenn nur je ein Valenzelektron dieser drei Atome Kraftlinien mit positiven Sphären des Gegenparts sättigt, die drei anderen aber nicht. In folgender Figur ist dieser Fall bildlich dargestellt.

Fig. 13.



Die Elektronen $E_1 E_2 E_3$ gehören zu den Atomen 1, 2, 3 und senden Kraftlinien an ein anderes Atom. Sie sind also Valenzelektronen. Die Elektronen $E_1' E_2' E_3'$ sind aber keine Valenzelektronen, weil sie keine Kraftlinien an die anderen binden. Es kann nun, wie aus Fig. 13 ersichtlich ist, vorkommen, daß diese

[1]) Hier hat man sich also vorzustellen, daß an einer oder mehreren Stellen des Moleküls einzelne Kraftlinien aus der Kontur des Moleküls herausragen. Diese können sich mit Kraftlinien positiver Sphären eines gleichen oder ungleichen Moleküls binden. Wegen der geringen Anzahl von Kraftlinien muß diese Bindung schwach sein.

letzteren Elektronen in solche Nähe der Valenzelektronen $E_1 E_2 E_3$ kommen, daß diese abstoßend auf sie wirken. Dadurch werden die nicht bindenden Elektronen $E_1' E_2' E_3'$ „gelockert", d. h. weiter von ihrem Atom entfernt. Solche gelockerte Valenzelektronen kommen beim Benzol, Naphtalin, Anthracen und anderen Verbindungen vor[1]).

Vereinigen sich nun mehr als zwei Atome zu einer chemischen Verbindung, so können auch bei einfacher Bindung zwei Spezialfälle eintreten: 1. Die Sättigung eines jeden Valenzelektrons kann unabhängig von derjenigen der übrigen sein. Diesen Fall nennt Stark „vollkommene Sättigung". Sie tritt ein, wenn die positive Sphäre, die das Elektron bindet, nicht durch die räumliche Ausdehnung benachbarter anderer positiver Sphären gehindert ist. 2. „Unvollkommene Sättigung" tritt ein, wenn die Annäherung der positiven und negativen Stellen nicht so weit erfolgen kann, wie im Fall 1.

Von isomeren Verbindungen ist die eine gewöhnlich vollkommen, die andere unvollkommen gesättigt, und sie unterscheiden sich deshalb durch Molekularvolumen, Bildungswärme usw. Bei vollkommen gesättigten Valenzen setzt sich die Bildungswärme additiv aus den Bildungswerten der einzelnen Valenzen zusammen. Bei unvollkommener Sättigung dagegen ist die Bildungswärme einer Verbindung eine konstitutive Eigenschaft. Darum besitzen offene Ketten in der organischen Chemie vorwiegend additive, ringförmige Verbindungen überwiegend konstitutive Eigenschaften.

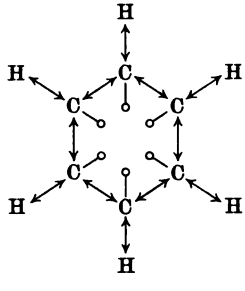
So erklärt sich auch das, was man „Spannung" im Sinne Baeyers und „sterische Hinderung" nennt.

Elektrische Dissoziation tritt aber ein, wenn ein negatives Valenzelektron von einer positiven Ladung aus seinem Atom losgetrennt wird, so, daß das positive Restatom und das Elektron unabhängig voneinander beweglich werden. Es sind dabei zwei Fälle zu unterscheiden: 1. metallische Dissoziation, bei der ein ungesättigtes oder ein gelockertes Valenzelektron von seinem Atom losgetrennt wird. Dies abgetrennte Elektron kann für sich allein bleiben oder dank seinem elektrischen Felde sich an ein Atom oder Molekül anlagern. In beiden Fällen wird durch den

[1]) Über die energetische Seite dieser Valenzhypothese sowie über andere Schreibarten siehe Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 9, 16ff. (1912).

elektrischen Strom keine Abscheidung erfolgen [z. B. amorpher Kohlenstoff][1]); 2. elektrolytische Dissoziation: Ein gesättigtes Valenzelektron wird von der positiven Sphäre auf seinem Atom losgetrennt, indem es dabei an fremde ungleichartige Atome gebunden bleibt. Es entstehen zwei, ihrer Masse nach voneinander verschiedene Ionen, die im elektrischen Strome die Erscheinung der Elektrolyse geben.

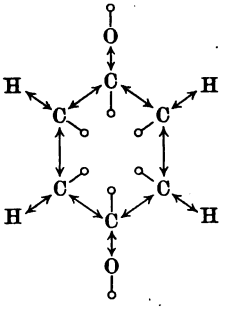
Nach Stark sind die Valenzelektronen die Zentren für die (Emission und) Absorption des Lichtes, und wir wissen, daß zwischen Bandenspektrum und Konstitution einer Verbindung ein inniger Zusammenhang besteht. Die von Stark unterschiedenen gesättigten, ungesättigten und gelockerten Valenzelektronen beeinflussen nun nach der Ansicht dieses Forschers die Absorption des Lichtes in verschiedener Weise. Je nachdem das eine oder andere Elektron in einer Verbindung vorliegt, entstehen Bandenspektren in verschiedenen Regionen des Spektralgebietes. Nach Starks Berechnungen haben gesättigte Valenzelektronen ein Bandenspektrum, das oberhalb 0,5 μ, d. h. im Ultrarot liegt, ungesättigte Valenzelektronen ein solches, das wenigstens bei den metalloiden Elementen im unzugänglichen Ultraviolett (unterhalb 0,06 μ) liegt. Gelockerte Valenzelektronen zeigen sich durch ein Bandenspektrum an, das unterhalb 0,5 μ liegt. Eine Verbindung, die unterhalb 0,5 μ ein Bandenspektrum besitzt, ist das Benzol. Es muß somit gelockerte Valenzelektronen enthalten. Ist $\leftrightarrow$ das Zeichen für Bindung durch gesättigte Valenzelektronen, $-\circ$ das für die Lockerung eines Valenzelektrons, so hat man nach Stark dem Benzol folgende Konstitution zu geben:



[1]) Vgl. neuerdings Physikal. Zeitschr. **13**, 585 (1912) u. Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik **9**, 188 ff.

Hier ist nur ein o-Biderivat möglich. Durch Substitution und Kondensation mit anderen Benzolringen (Naphtalin, Anthracen usw.) wird das Bandenspektrum von Benzolderivaten in der Richtung nach Rot verschoben. Daraus muß man schließen, daß durch Substitution und Kondensation die Lockerung der Valenzelektronen des Benzolringes vergrößert wird. Addiert man aber Wasserstoff an C_6H_6, so verschwindet das Bandenspektrum abrupt, die gelockerten Valenzelektronen gehen in gesättigte über.

In den Azofarbstoffen, Chinonen usw. werden Farbe und Absorption wahrscheinlich nicht allein durch den Benzolring bedingt. Durch die p-ständigen N- und O-Atome wird entweder die Lockerung der Valenzelektronen im Benzolring gesteigert, oder es werden in den substituierenden Atomen selbst Valenzelektronen gelockert, deren Bandenspektra sich zu denen des Benzolringes addieren. Aus spektralanalytischen Gründen erteilt J. Stark daher dem Chinon folgende Konstitution:



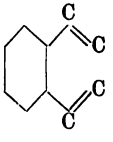
Außer den sechs gelockerten Valenzen des Benzolringes kommen darin noch zwei gelockerte Sauerstoffvalenzen vor. Diese letzteren bewirken vermutlich die Absorption des Chinons im Blau und somit dessen gelbliche Färbung[1]).

Hier berührt sich Starks Theorie mit der Chromophortheorie. Wie früher ausgeführt, entsteht danach Absorption im sichtbaren Teil des Spektrums, also Farbigkeit im Sinne der Chromophortheorie dadurch, daß gewisse Atomgruppen (Chromophore) in das Molekül eintreten. Nach Stark enthalten die Chromophore gelockerte Valenzelektronen, die die Zentra der Lichtabsorption

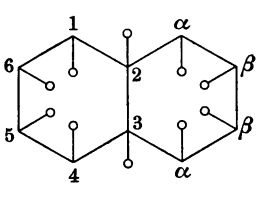
[1]) Vgl. ferner die Anwendung dieser Valenzhypothese auf Erscheinungen der Fluoreszenz. J. Stark, Zeitschr. f. Elektrochemie 1911, S. 514.

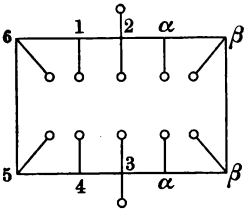
sind. Durch die im sichtbaren Gebiet liegenden Bandenspektren der Chromophore wird die Farbe bedingt. Die außer dem Chromophor noch im Molekül vorhandenen Atomgruppen haben lediglich einen sekundären Einfluß auf die Farbe, indem durch sie das Bandenspektrum in der Richtung nach Rot oder nach Ultrarot verschoben wird. Danach ist der Benzolkern, der sonst nicht als Chromophor gilt, ein solcher, denn er absorbiert unterhalb 0,5 μ und enthält gelockerte Valenzelektronen. Durch Substitution oder Kondensation mit anderen Benzolringen kann sein Bandenspektrum so verschoben werden, daß es ins sichtbare Spektrum tritt.

Das Napthalin darf man nach H. Ley[1]) nicht etwa mit einem Di-o-substituierten Benzol der Formel:



vergleichen, sondern muß annehmen, daß durch die zweite Ringschließung ein neues, eigenartiges System mit neuen Eigenschaften entstanden ist. H. Ley nimmt an, daß zu den bereits vorhandenen sechs gelockerten Valenzelektronen des Benzols weitere getreten sind, die sich in ihrer Wirkung gegenseitig unterstützen:





Weiterhin haben K. George Falk und J. M. Nelson[2]) bemerkenswerte Ansichten auf Basis der Elektronentheorie geäußert. Sie knüpfen an J. J. Thomsons[3]) Ansichten an über die Zusammensetzung der Atome aus Elektronen. Jedes Atom ist danach ein enger Verband solcher Elektronen oder Corpuskeln, wie J. J. Thomson sie nennt. Diese Elektronen sind in schneller

[1]) Farbe und Konstitution organischer Verbindungen, S. 103. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1637 ff. (1910). — [3]) The Corpuscular Theory of Matter, pp. 138—139 (1907).

Bewegung begriffen, und es können durch physikalische oder chemische Kräfte ein oder mehrere Elektronen von einem neutralen Atom abgetrennt werden, das dann positiv elektrische Ladung erhält. Da diese positive Ladung anziehend auf Elektronen wirkt, können im ganzen nur wenige Elektronen aus dem Atom abgetrennt werden.

Die Atome verschiedener Elemente unterscheiden sich dadurch voneinander, daß die Elektronen aus ihnen mit verschiedener Leichtigkeit austreten.

Nach Thomson gibt es aber auch Atome, die fähig sind, Elektronen mehr oder weniger leicht aufzunehmen. Indem sie sie aufnehmen, erhalten sie eine negativ elektrische Ladung. Und wieder unterscheiden sich die Atome verschiedener Elemente dadurch voneinander, daß sie die aufgenommenen Elektronen mit verschiedener Kraft festhalten. Thomson bezeichnet nun als elektronegative Elemente solche, deren Atome bestrebt sind, eine negative elektrische Ladung, d. h. ein oder mehrere Elektronen aufzunehmen. Elektropositiv nennt er die Elemente, deren Atome leicht Elektronen verlieren und dabei eine positive elektrische Ladung aufnehmen.

Ist nun die chemische Anziehung elektrischen Ursprungs, so hängt die Fähigkeit eines Elements, in chemische Verbindungen einzutreten, davon ab, ob sein Atom eine elektrische Ladung aufzunehmen vermag.

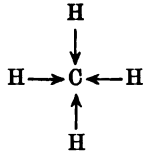
Nun bedeutet bei der üblichen Schreibweise chemischer Formeln eine Linie an einem Atom, daß es eine Affinitätseinheit (Valenz) besitzt, die sich mit einer anderen eines anderen Atoms verbinden kann. Von einem zweiwertigen gehen zwei, von einem dreiwertigen drei solcher Linien aus usw. In die elektrochemische Theorie übersetzt entspricht einem einwertigen Atom eine Ladungseinheit, d. h. ein Elektron und jedem mehrwertigen so viele Elektronen, als die Zahl der Wertigkeit angibt.

Bei jeder Valenzbindung zwischen zwei Atomen findet nun eine Übertragung eines Elektrons von einem Atom zum anderen statt. Das Atom, das das Elektron empfängt, wird dabei negativ, das, das sie abgibt, positiv elektrisch geladen. Thomson setzte an Stelle unserer Striche die sogenannten Faradayschen Röhren [1]),

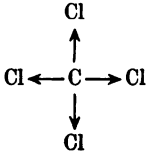
[1]) Bei ihnen sind die Einheiten positiver und negativer Elektrizität an den Enden einer Röhre von Kraftlinien vereinigt gedacht.

Falk und Nelson aber deuten die Übertragung eines Elektrons von einem Atom auf ein anderes (also die Bindung beider Atome) durch einen Pfeil → an. Die Richtung des Pfeiles gibt die Richtung der Übertragung der Elektronen an.

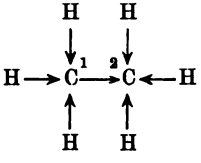
Aus seinen Eigenschaften wissen wir, daß der Wasserstoff ein elektronegatives Element ist; er vermag also bei seinem Eintritt in chemische Verbindungen Elektronen auf andere Atome gleichsam abzuschießen. Elektronen aufzunehmen, das scheint ihm nicht gegeben zu sein. Aus den Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen müssen wir aber schließen, daß das Kohlenstoffatom fähig ist, Elektronen sowohl abzugeben wie aufzunehmen. Die Formel des Methans schreiben Falk und Nelson deshalb wie folgt:



Beim Tetrabrommethan ist es umgekehrt. Hier sind es die stark elektropositiven Chloratome, die vom Kohlenstoffatom vier Elektronen erhalten haben:



Dem Äthan muß man im Sinne dieser Anschauungen die Formel:



geben, und wir sehen hier zum erstenmal einen prinzipiellen Unterschied dieser Formeln von den üblichen Strukturformeln. In obigen Formeln sind die Kohlenstoffatome 1 und 2 nicht mehr völlig gleichartig, denn 2 enthält ein Elektron, also eine Einheit der elektrischen Ladung mehr als 1. Solche Verhältnisse treten in weiter unten zu betrachtenden Formeln noch deutlicher hervor, und sie entsprechen der vielfach gemachten Beobachtung, daß in

anscheinend gleich konstituierten Gruppen die eine doch etwas reaktionsfähiger ist als die andere. Deutlich treten diese Verhältnisse bei den gesättigten zweibasischen Säuren hervor. Während sich in vielen homologen Reihen stetige Veränderungen der Eigenschaften beim Auf- und Absteigen in der Reihe zeigen, ist das in der homologen Reihe der zweibasischen Säuren nicht der Fall. Hier haben die Säuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl einen höheren Schmelzpunkt und geringere Löslichkeit als die mit ungerader Kohlenstoffatomzahl, die ihnen direkt vorhergehen und folgen. Doch treten die bekannten Regelmäßigkeiten wieder hervor, wenn man die Säuren mit gerader und ungerader Kohlenstoffzahl vergleicht. Die Säuren mit 2, 4, 6 usw. einerseits und die mit 3, 5, 7 usw. Kohlenstoffatomen gleichen sich untereinander mehr als die mit 2 und 3, 3 und 4, 4 und 5 usw. Kohlenstoffatomen.

Diese Tatsachen, die durch unsere üblichen Strukturformeln nicht ausdrückbar sind, lassen sich im Sinne der Ansichten von Falk und Nelson verstehen. Nehmen wir an, der Malonsäure käme die Formel:

$$HOOC \leftarrow CH_2 \rightarrow COOH$$

mit symmetrischer Anordnung zu, dann müßte in der Bernsteinsäure eine unsymmetrische Anordnung entsprechend der Formel:

$$HOOC \leftarrow CH_2 \rightarrow CH_2 \rightarrow COOH$$

zukommen. Von den homologen Säuren hätten dann Glutarsäure, Pimelinsäure usw. wieder eine der Malonsäure ähnliche, symmetrische; Adipinsäure, Korksäure, Sabazinsäure usw. wieder eine unsymmetrische Verteilung der Elektronen.

Doppelte Kohlenstoffbindung.

Da die substituierenden Gruppen die Beweglichkeit der Elektronen in Atomen je nach ihrer Natur ganz verschieden beeinflussen, so muß man bei der Substitution an doppelter Kohlenstoffbindung unterscheiden: 1. Verbindungen, bei denen die zwei Hälften des Moleküls ähnlich sind (z. B. in $R_2C{=}CR_2$; $RR'C{=}CRR'$ usw.); 2. Verbindungen, bei denen diese beiden Hälften unähnlich sind. Sie werden dargestellt durch die Typen $R_2C{=}CRR'$; $R_2C{=}CR'_2$; $R_2C{=}CR'R''$ usw.

Bei doppelter Bindung zweier Kohlenstoffatome findet nun nach Falk und Nelson ein Austausch von zwei Elektronen zwischen

den sich doppelt bindenden Kohlenstoffatomen statt. Das kann in zweierlei Weise geschehen, wie es an den Typen von 1 ersichtlich ist:

$$R_2C \rightleftarrows CR_2 \qquad RR'C \rightleftarrows CRR'$$

und

$$R_2C \rightleftarrows CR_2 \qquad RR'C \rightleftarrows CRR'.$$

Von solchen zwei Isomeren muß eines stabiler sein als das andere. Von Substanzen des Typus $R_2C{=}CR_2$ ist nun keine bekannt, die in zwei isomeren Formen existiert, und Falk und Nelson nehmen deshalb an, daß hier eine Modifikation stets so instabil ist, daß sie nicht existieren kann und sofort in die stabile Modifikation übergeht.

Verbindungen der Formel $RR'C{=}CRR'$ existieren im allgemeinen in zwei Isomeren. Nach Falk und Nelsons Theorie wären aber drei möglich, nämlich z. B.

$$CH_3.CH \rightleftarrows CH_2, \quad CH_3CH \rightleftarrows CH_2, \quad CH_3.CH \rightleftarrows CH_2.$$

Auch hier kann man natürlich annehmen, daß eines der drei Isomeren so instabil ist, daß es nicht existieren kann, doch ist dieser Mangel an Übereinstimmung zwischen Theorie und Tatsachen zurzeit eine entschiedene Schwäche der Falk-Nelsonschen Theorie. Das gleiche gilt für die dreifache Bindung, bei der wir keine Isomerie wie bei der doppelten beobachten, bei der aber nach Falk und Nelson eine ganze Anzahl von Isomeren möglich ist. Sie glauben, daß nur eine, die stabilste, existieren kann, der sie die Formel $RC \rightleftarrows CR'$ zuerteilen.

Das Stickstoffatom.

Das Stickstoffatom hat, wie die Formel des Ammoniaks zeigt, die Fähigkeit, drei Elektronen aufzunehmen. Die Verbindungen von Stickstoff mit Sauerstoff lehren uns aber, daß das Stickstoffatom auch fünf Elektronen verlieren kann. Der Stickstoff im Ammoniak differiert vom Stickstoff in der Salpetersäure um acht Elektronen. Wenn nun das Stickstoffatom drei Elektronen aufgenommen hat, vermag es noch ein viertes aufzunehmen, wenn gleichzeitig ein anderes abgegeben wird. So entstehen die Ammoniumverbindungen. Bei Verbindungen des Stickstoffs, bei denen einfache Bindung von Stickstoff mit dem anderen Atom stattfindet, hängt es natürlich davon ab, ob das betreffende Atom oder die betreffende Atomgruppe dem Stickstoff gegenüber elektronegativ

(elektronenaufnehmend) oder elektropositiv (elektronenabgebend) ist. Im Hydrazin nehmen Falk und Nelson z. B. folgende Verteilung an:

$$H_2 \rightrightarrows \underset{\alpha}{N} \rightarrow \underset{\beta}{N} \leftleftarrows H_2.$$

Man sieht, daß das α-Atom eine, das β-Atom drei negative Ladungen besitzt, und damit ist ein Bild für die Tatsache gegeben, daß beide Atome nicht gleichwertig sind. Sie binden u. a. Salzsäure nicht mit gleicher Kraft, denn das Dichlorhydrat des Hydrazins verliert leicht ein Molekül Salzsäure, und Hydrazin gleicht mehr den einsäurigen als den zweisäurigen Basen. Bei den Derivaten des Hydrazins sind diese Verhältnisse noch stärker ausgeprägt.

Die isomeren Diazoverbindungen formulieren Falk und Nelson folgendermaßen:

$$\begin{array}{c} R \rightarrow N \leftleftarrows N; \\ \downarrow \\ X \end{array} \qquad R \rightarrow N \leftleftarrows N \rightarrow X; \qquad R \rightarrow N \rightleftarrows N \rightarrow O \leftarrow H.$$

Diazoniumsalz syn-Diazoverbindung anti-Diazoverbindung

Bindungen zwischen ungleichen Atomen.

Wenn ungleichartige Atome sich einfach binden, so kann man im allgemeinen aus der Natur der Atome die Richtung erfahren, in der das Elektron bewegt worden ist. Binden sich zwei Atome nun doppelt, so kann das zweite Elektron nach der gleichen oder nach der entgegengesetzten Richtung bewegt werden wie das erste. So können drei Strukturisomere entstehen, die sich in der Stabilität unterscheiden müssen. So können die Elektronen z. B. bei der Carbonylgruppe in folgender Weise verteilt sein:

$$\underset{\text{I}}{C \rightrightarrows O} \qquad \underset{\text{II}}{C \leftrightarrows O} \qquad \underset{\text{III}}{C \leftleftarrows O}.$$

Hier müßte nach Falk und Nelson I äußerst stabil, III aber so labil sein, daß es nicht zu isolieren ist, II stände in der Mitte. Der stabilen und labilen Form des Benzophenons, die ja nach Schaum chemisch verschieden sind[1]), kämen die Formeln entsprechend I und II zu.

---

[1]) Chem.-Zeit. **47**, 417 (1910).

Die bekannte Isomerie der Aldoxime interpretieren die beiden Forscher nicht durch räumliche Isomerie, sondern durch folgende Formeln:

$$\underset{\text{anti-Form}}{RHC{\rightleftarrows}N \rightarrow O \leftarrow H} \quad \text{und} \quad \underset{\text{syn-Form}}{RHC{\leftrightarrows}N \rightarrow O \leftarrow H.}$$

Die verschiedenen Eigenschaften dieser beiden Formen würden sich aus der Differenz der Bindung zwischen C- und N-Atom in den beiden Fällen ergeben. Ähnlich ist es mit den Ketoximen. Die Beckmannsche Umlagerung hängt von der Natur der Gruppe, die mit OH ihren Platz vertauscht im Vergleich mit der Natur des N-Atoms, ab.

Partialvalenzen.

Im Molekül einer chemischen Verbindung müssen im allgemeinen die einzelnen Teile des Moleküls verschieden geladen sein. Dadurch sind sie imstande, Teile anderer Moleküle, die entgegengesetzte Ladung haben, anzuziehen. Diese Art der Anziehung dürfte im Charakter und in der Intensität verschieden sein von der chemischen Verbindung, bei der eine Übertragung eines Elektrons stattfindet. Von ihr nehmen Falk und Nelson an, daß sie den Partial- und Nebenvalenzen der gebräuchlichen Theorien entspricht. Die elektrische Anziehung zwischen gewissen Atomen oder Gruppen gleicher oder verschiedener Moleküle kann genügend stark sein, um Konfigurationen hervorzubringen, die stabil genug sind, um unter gewöhnlichen Bedingungen beständig zu sein und charakteristische individuelle Effekte, z. B. distinktive Farbe, hervorzubringen.

Die hier nur kurz wiedergegebene Theorie von Falk und Nelson hat noch ihre großen Schwächen. Vor allen Dingen müßten nach ihr viel mehr Isomere bei einzelnen Körpergruppen existieren, als man beobachtet hat. Aber sie gibt eine Erklärung für die Verschiedenheit der Dicarbonsäuren der Fettreihe mit gerader von denen mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen, kann stereochemische Anschauungen entbehren und ist ein geistvoller Vorstoß in ein Gebiet, dem die Zukunft gehört.

NAMENREGISTER.

Abegg, R. 373 ff.
Acree 291, 302.
Angeli 31.
Anschütz, R. 14.
Arago 173.
Armstrong, H. 29, 38, 62, 63, 104, 308.
Arrhenius, S. 368.
Auwers, K. 176, 179 ff., 182 ff., 194 ff., 257, 293, 299.
Averbeck, H. 164.
Avogadro 169.

Baeyer, A. v. 22 ff., 84, 130 f., 209, 239 ff., 245, 302, 316, 319 ff.
Baly, 214, 257.
Bamberger, E. 30 ff, 80, 86, 88, 105, 294 f., 299, 305.
Baumann 293, 321.
Beckmann, E. 301, 315.
Beersches Gesetz 213.
Bernthsen, A. 251.
Berthelot 191.
Berzelius, J. J. 2 f., 370 f.
Biilmann, E. 270, 274.
Biltz, H. 97, 98.
Biot 173.
Blanksma, J. J. 106, 305.
Bloch, E. 353 f., 357.
Blomstrand, C. W. 11, 21, 81, 316.
Bodländer, G. 373.
Borsche, W. 43, 56 f.
Brand, H. 369.
Braun, J. v. 307.
Bredig, G. 200.
Brown Crum 62, 104.
Brühl, J. W. 153, 175, 178 ff.
Bruni 266, 366.
Bunsen, R. 169, 212
Busch, M. 219, 298, 302.
Butlerow, A. 17, 20, 132.

Cannizzaro 17.
Chattaway, F. D. 106, 290, 296.
Ciamician, G. 31, 298.
Claisen, L. 84, 134 ff., 162, 290, 292, 321.
Claus, A. 351.
Cohen, E. J. 21.
Colli 317.
Cone 238, 243.
Conrad 84.
Conradi 179.
Couper 16.
Curtius, Th. 88, 313.

Dalton, J. 11.
Davy, H. 3.
Decker, H. 203, 267.
Derick, C. G. 343 ff.
Desch 214.
Diels, O. 301.
Dimroth, O. 73, 88, 136, 145 ff., 154, 157, 300.
Dorp, van 244.
Drude 153.
Dulong und Petit 169.
Dumas, J. B. A. 5 f.

Ebert 372.
Eijkman 182, 293.
Eisenlohr, F. 176, 179 ff., 182 ff.
Elbs 219, 368.
Erlenmeyer, E., jun. 42, 49, 51, 78, 304, 321.
—, —, sen. 16 f., 18, 30, 70, 274, 303.
Euler, H. 209.
Euwes 107.

Falk, G. K. 388 ff.
Faraday, M. 169, 369 f.
Finkelstein, H. 53.
Fischer, Emil 97, 123 ff., 191, 194, 228, 229, 250, 316, 334.
—, Otto 228, 229, 250, 295.
Fittig, R. 35.
Flürscheim, B. 47, 62, 107 ff.
Frankland, P. 8, 11, 12.
Friedel 316.
Friedländer, P. 131.

Gattermann, L. 296, 368.
Gay-Lussac 169.
Gerhardt, K. 9 f., 16.
Geuther 160.
Gibson 104.
Gladstone 173.
Goldschmidt, H. 323.
Gomberg, M. 231 f., 234, 238 f., 242.
Graebe, C. 30, 215.
Green 278.
Grignard, O. 377 f.
Guye, Ph. 189, 334.

Haber 368 f.
Häussermann 368.
Haller, A. 84, 89, 90, 189.
Hantzsch, A. 22, 89, 131, 134, 198 ff., 213, 215, 258 ff., 276 ff., 305.
Harries, C. 44 f., 50, 80.
Hartley 211, 213 f., 247 f.
Heintschel 233.
Heller, G. 293.
Helmholtz, H. 371 f.
Henrich, F. 33, 85 ff., 101, 200, 284, 314, 320 f.
Henry 84.
Hepp 295.
Hewitt, J. Th. 280.
Hibbert 143, 144, 350.
Hinrichsen 47, 48 f.
Hinsberg, O. 84, 94 ff.
Hoff, J. H. van 't 21 f., 146, 168, 316, 333, 338.
Hofmann, A. W. v. 13, 294, 301.
—, K. A. 320, 322.
Holborn 197.
Holleman, A. F. 105, 113 ff., 198 ff., 334.
Homolka 206.
Hoogewerff, S. 244, 301.

Jacobson, P. 35, 98, 102, 134, 233, 297.
Johnson 306.

Kalb 204.
Kappelmeier, P. 152, 155, 166.
Kauffmann, H. 216, 220 ff., 243, 255, 280, 284 ff.
Kaufmann, A. 204.
Kayser 248.
Kehrmann, F. 65, 100, 236 f., 254, 317 f., 322.
Kekulé, A. 10, 12 ff., 14, 17 ff., 121.
Knoevenagel, E. 78, 107, 312.
Knorr, A., 255.
—, L. 131, 132, 140 ff., 147 ff., 155, 164 f.
Kötz, A. 89.
Kohlrausch 197.
Kolbe, H. 12, 14, 15 f., 292.
Konowalow, D. 198.
Kopp, H. 170 f.
Kostanecki, v. 365.
Kremann, R. 276, 334.

Laar, C. 132 ff., 140, 154, 157.
Lambertsches Gesetz 211.
Landolt 173, 177 ff.
Laplace 173.
Lapworth, A. 158, 301, 308.
Laurent 5.
Lavoisier 1.
Lemoult, P. 194.
Ley, H. 204, 212, 257 f., 266, 272, 286, 388.
Liebermann, C. 73, 215, 274, 365.
Liebig, J. v. 5, 7.
Limpach, O. 298.
Loeb, W. 368.
Lohschmidt 14.
Lonquinine 191.
Lorentz, H. A. 174.
Lorenz, L. 174.
Lundén, H. 209.

Manchot, W. 129.
Marckwald, W. 33, 84.
Meisenheimer, J. 69, 74 ff.
Mendelejeff, D. 316, 374.
Meyer, E. v. 12.
—, H. 278.
—, Kurt H. 142, 145, 147, 152 f., 165, 236, 256.
—, Rich. 278, 282.
—, Victor 35, 84, 197.
Michael, A. 47, 89, 127, 134, 137, 143, 144, 198, 333 ff.
Mitscherlich, E. 169.
Möhlau, R. 216, 365.
Mohr, E. 301.
Montagne, P. J. 291, 304.
Moser, A. 369.
Mumme 244.

Nef, J. U. 37, 162, 198, 290, 324 ff.
Nelson, J. M. 388 ff.
Nernst, W. 169, 191, 193, 372 f.
Newton, J. 173.
Nietzki, R. 230.
Noelting, E. 104, 224, 294.
Norris, J. F. 236, 238.

Obermiller, J. 109 ff.
Orton 106, 296.
Ostwald, Wilh. 200, 274, 275.

Paal, C. 162, 219, 340.
Pasteur 20.
Pechmann, H. v. 131, 140.
Perkin, W. H. jun. 73.
—, — — sen. 197.
Pfeiffer, P. 246 f., 357.
Piccard 251, 253.
Piktet, A. 298.
Posner, Th. 50, 67.
Prager, B. 84.
Pummerer, R. 139.

Rabe, P. 151.
Richarz, 372.
Richter, M. M. 254 f.
Rosenstiehl 229, 241.
Roth, W. A. 176, 191, 194.
Rothe, O. 164.
Rupe, H. 36, 189.

Sachs, F. 90, 217.
Sackur 321.
Sanders 236.
Sandmeyer, T. 139, 300.
Schaum, K. 149, 160, 166, 275.
Scheiber, J. 101.
Schlenk, W. 235, 242.
Schmidlin, J. 234, 242, 334.
Schmidt, C. G. 282.
—, J. 77, 97, 257.
Schröter 301, 313, 314 f., 333.
Slosson 301.
Sluiter 292, 301.
Snellius 172.
Stark, J. 271, 281, 286, 379 ff.
Staudinger, H. 58 ff., 219 f., 227, 333.
Stelzner, R. 102.
Stieglitz, J. 276 f., 301, 313.
Stobbe, H. 153, 164, 169, 217 ff., 244, 272, 274.
Störmer, R. 106, 295.
Stohmann 27, 193 ff.
Stokes 281.
Straus, F. 48, 245.

Thiel, A. 280.
Thiele, J. 34 ff., 88, 217, 296.
Thomsen, J. 38, 193.
Thomson, J. J. 388 f.
Tiffeneau, M. 292, 301, 304, 312.
Tikle 317.
Traube, J. 166, 172.
Troutonsche Regel 191.
Tschitschibabin, A. 232.
Tschugaeff 182, 189, 266, 366.

Ullmann, F. 232, 233.

Villiger, V. 239 ff., 245, 302, 319.
Vorländer, D. 45, 50, 90 ff., 102, 104, 244, 279.

Walden, P. 22, 123 f., 159, 189, 200, 242, 316, 321.
Walker 200, 290.
Wallach, O. 301.
Wedekind, E. 22, 322.
Werner, A. 22, 42, 107 f., 127 ff., 265 f., 318 f., 351 ff.
Wheeler 290, 306.
Wiedemann, E. 282.
Wieland, H. 48, 102, 121, 236, 321.
Williamson 16.
Willstätter, R. 39, 78 ff., 231, 251 ff., 300, 319.
Wislicenus, Joh. 20.
—, W. 85, 134, 138 ff., 141, 143, 307.
Witt, O. N. 215.
Woehler, F. 5, 290.
Wohl, A. 296.
Wrede, F. 191, 194.
Wunderlich 35, 351.
Wurster, C. 251.

Zawidzki 209.
Zincke, Th. 299.

SACHREGISTER.

Absolute Pseudomerie 140.
Absorption im Ultraviolett 211.
Absorptionsgesetz 212.
Absorptionsspektrum 33, 210 f.
Acetessigester 160 ff.
Additionsreaktionen 325, 333.
Additive Eigenschaften 170.
Affinovalenz 18.
Allelotropes Gemisch 149, 150.
Allodesmie 264.
Analyse, thermische 334.
Anlagerungsverbindungen (nach A. Werner) 360.
Anthracen 72.
Archion (d. i. positives Ion) 380.
Atomigkeit 13, 17.
Atomistische Verbindungen 15.
Atomrefraktionen 179 f., Tab. 180.
Auflockerung 84.
Auxochrome 220 f., 224, 226.
— Gruppen 215 f.
Auxochromtheorie 221, 225.
Auxoflore Gruppen 286.
Azoxoniumbasen 318.

Bandenspektrum 210.
Basische Eigenschaften des Kohlenstoffs 242.
— — — Sauerstoffs 316 ff., 320.
Basizität 13, 17.
Bathochrome Gruppen 211.
Bathoflore Gruppen 286.
Beckmannsche Umlagerung 313.
Beizenfarbstoffe, Theorie der 365 f.
Benzidinumlagerung 297.
Benzilsäureumlagerung 292, 315.
Benzol 19 ff., 62 f., 79 f., 103 ff., 356, 386.
Benzophenon 275.
Bildungswärme 28, 190, 192, 193.
Binäre Gliederung 4.
Bindefläche (nach A. Werner) 352.
Butadiën 40.
Brechung des Lichtes 209 f.
Brechungsexponent 172.
Brechungsvermögen, molekulares 174.
—, spezifisches 172, 176.

Carboniumvalenz 243.
Chinhydrone 252 ff.
Chinocarboniumbasen 243.
Chinole 299.
Chinone 65 f., 231, 350, 387.
Chromogen 215.
Chromoisomerie 260.
Chromophore Gruppen 215 f., 387.
—, selbständige und unselbständige 216.
Chromosalze 259, 266.
Chromotropie 262.
Cyclooktatetraën 78.
Cyclostatische chromophore Gruppen 216.

Desmotropie 129 ff., 134, 150.
Diazoniumsalze 81.
Dibenzalaceton 244.
Dielektrizitätskonstante 33, 144.

Dimethylpyron 317.
Diminoflore Gruppen 286.
Dimorphie 273.
Dirigierende Gruppen im Benzolkern 104.
Dispergierende Kraft 175.
Dispersion 175.
Dissoziation, elektrolytische 386.
—. metallische 385.
Dissoziierende Kraft 144.
Drehungsvermögen und Konstitution 188 f.
Dualistische Theorie des Moleküls 1, 6.

Einlagerungsverbindungen (nach A. Werner) 127, 361.
Eisenchloridreaktion 142 f.
Elektrische Leitfähigkeit 200.
Elektroaffinität 373 f.
Elektrochemische Radikaltheorie 2 f., 7.
— Theorien 368 ff.
Elektron 372, 380.
Elektronegative Elemente 389.
Elektropositive Elemente 389.
Elektrovalenz 374.
Endothermische Reaktionen 28.
Energie 27, 192.
—, freie 335, 337, 372.
—, innere 190.
Enolformen 136 ff., 164.
Entropie 337, 347.
Erhöhung der Farbe 211.
Exaltation 182.
Exothermische Reaktionen 28.
Extinktionskoeffizient 211.

Faradaysche Röhren 389.
Farbaufhellung 211.
Farbe und Konstitution 33, 209 ff.
Farbveränderung bei der Salzbildung 256 ff.
Farbvertiefung 211.
Farbzentrum 244.
Fluoreszenz 280 ff.
Fluorogene Gruppen 284.
Fluorophor 282.
Fulgide 218.
Fulven 217.
Funktionelle Tautomerie 140.

Gehäufte konjugierte Doppelbindungen 186.
Gekreuzte konjugierte Doppelbindungen 54 ff., 186.
Gesättigte Verbindungen 16.
Gleichgewichts- (acetessig-) ester 164.
Gleichgewichtsisomerie 129 ff., 154.
Grenzzustände des Benzolkerns 223.

Halbchinoide Verbindungen 251.
Halochromie 241 ff.
Hauptvalenzen 265, 358.
Hofmannsche Umlagerung 313.
Holochinoid 253.
Homochromisomerie 269.
Hypsochrome Gruppen 211.
Hypsoflore Gruppen 286.

Inaktive Doppelbindung 40.
Indikatoren 257 f.
Indirekte Substitution 105.
Inkrement 179.
Ionenladung 372.
Ionisationsisomerie 204.
Ionisationskonstante 343.
Ionogene 95.
Isatin 130 ff.
Isocyanide 326 f.
Isonitrile 82.

Ketene 58 f.
Ketoformen 136 ff., 164.
Kommutierende Atome oder Atomgruppen 96.
Komplexsalze, innere 366.
Konjugation, gehäufte 186.
—, gekreuzte 186.
—, gestörte 184.
Konjugierte Doppelbindungen 40 ff., 181 f.
Konstitution 17.
Konstitutive Eigenschaften 172.
Kontinuierliche Absorption 211.
Kontravalenzen 374.

Koordinationszahl 128, 359 f.
Kraftröhren, Faradaysche 389.
Kumulierte Doppelbindungen 188.

Laktam 130.
Laktim 130.
Leukosalze 259.
Lichtbrechende Kraft 173.
Lückentheorie 18, 34.
Luminophore Gruppe 284.

Magnetooptische Anomalien 197, 224, 226.
Maximale Sättigungskapazität 16.
Maximalvalenz 373.
Mechanismus intramolekularer Umlagerungen 312 f.
Medialenergie 144.
Merichinoid 253.
m-orientierende (dirigierende) Gruppen 104, 115.
Metallkomplexsalze 366.
Methylen 326.
Methylorange 280.
Molekulardispersion 175 f.
Molekulare Verbindungen 15.
Molekulares Brechungsvermögen siehe Molekularrefraktion.
Molekularextinktion 213.
Molekularrefraktion 33, 174 f.
Molekularvibrationskurve 213 f.
Molekularvolumen 33, 170 f.
Monochrome Salze 260.
Monomolekulare Umlagerungen 306.

Naphtalin 31, 70, 80, 388.
Nebenvalenzen 265, 358, 367.
Negative Atome nach Stark 382.
— Natur 33, 83 ff.
Neutralisation, chemische 337.
Neutralisationsphänomene, langsame 208.
—, zeitliche 206, 208.
Neutralisationsprinzip 337.
Nitromethan 198.
Nitrosaminumlagerung 295.
Normalvalenzen 374.

Oniumbasen 241.
o-p-orientierende (dirigierende) Gruppen 104, 115.
Orientierende Einflüsse im Benzolkern 104.
Ortho-Chinon 231.
Oszillationshypothese beim Benzol 25.
Oxime 301, 379.
Oxoniumbasen 317 f.
Oxoniumsalze 320, 322.
Oxoniumverbindungen 322.

Pantochromie 261 f.
Parafuchsin 206, 228 f.
Pararosanilin 206, 228 f.
Partialvalenzen 37, 394.
Phenanthren 77.
Phenol 63 f.
Phenolphtalëin 279.
Phenylnitromethan 198.
Phtalsäuren, Hydrierung derselben 26 ff.
Plastizität des Kohlenstoffs 338.
Platzfaktor 343 f.
Polychromie 261 f.
Polymerisation (nach Michael) 335.
Polymorphie 273.
Positive Atome (nach Stark) 383.
Positiv-negativer Satz von Michael 339 f.
Potential, chemisches (nach Michael) 337.
Potentieller Zustand des Benzolkerns 30 ff., 79.
Potenzengesetz 239.
Pseudobasen 197 ff., 203.
Pseudoform 150.
Pseudomerie 140, 152.
Pseudosäuren 197 ff., 202.
Pyrrolumlagerungen 298.

Radikal 1, 8 f.
Reaktive Gruppe 90, 102.
Reaktivierende Wirkung 102.
Reduktionsschema, Habersches 369.
Refraktometer 176.
Relative Pseudomerie 140.
Rückgang der elektrischen Leitfähigkeit 201 ff.

Sättigungskapazität 16.
Sättigung, vollkommene, unvollkommene (nach J. Stark) 385.
Salicylsäure 292.
Schichtendicken 214.
Schwingungskurve 213 f.
Schwingungszahlen 214.
Selbständige Chromophore 216.
Selektive Absorption 211.
Semidinumlagerung 297.
Spannungstheorie der Ringbildung 22 f.
Spektrochemie 172 ff.
Spezifisches Brechungsvermögen 173 ff., 183.
Stabilitätsgrenzen 148.
Stickstoffwasserstoffsäure 88.
Störungen in konjugierten Systemen 184, 197.
Streptostatische Gruppen 216.
Struktur 17.
Strukturchemie 11 ff., 21 ff.
Substitution 103 ff.
Substitutionsgeschwindigkeit 103, 115.
Substitutionsmechanismus 119 ff.
Substitutionsreaktionen 127.

Tautomerie 129 ff., 133.
Thermische Analyse 334.
Triphenylmethyl 231 ff.
Typentheorie 6, 9 f.

Ultraviolette Absorption 211.
— Fluoreszenz 285.
Umkehrung, Waldensche 123 f.
Umlagerungen, molekulare 289 ff., 329.
Umlagerungsgeschwindigkeit bei Desmotropen 155 f.
Umlagerungstheorie bei farbigen Verbindungen 222.
Ungesättigte Verbindungen 16.
Unitarische Theorie 6.
Unselbständige Chromophore 216.

Valenzelektronen 271, 382, 384.
Valenzisomerie 267.
Valenzzahl 382.
Valenzzersplitterung 220, 226.
Variochrome Salze 262.
Verbrennungswärme 27 ff., 190 ff.
— von Isomeren 194 f.
Verdrängungsreaktionen 127.
Verteilungsprinzip von Michael 345.
Verteilungssatz der Auxochrome 227.
Vertiefung der Farbe 211.
Virtuelle Tautomerie 140.

Waldensche Umkehrung 123 f.
Werners, A., Theorie 351 ff.
Wertigkeit 13, 17.
Wirkungsgrad der Auxochrome 225.

Xanthon 318, 365.

Zentrische Benzolformel von Armstrong-Baeyer 29.
— — — Willstätter 80.
Zersetzungsspannung 373.
Zersplitterung der Valenz 220.
Zimtsäuren 274.
Zustände des Benzolkerns (nach H. Kauffmann) 223.
Zweiwertiger Kohlenstoff 326.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

DIE WISSENSCHAFT.

Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Einzeldarstellungen.

Bis jetzt erschienen:

1. Heft: **Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen** von **Mme. S. Curie.** Übersetzt und mit Literaturergänzungen versehen von **W. Kaufmann.** Dritte Auflage. Mit 14 Abbild. Preis ℳ 3,—, geb. ℳ 3,80.

2. Heft: **Die Kathodenstrahlen** von Prof. Dr. **G. C. Schmidt.** Zweite verbesserte u. verm. Auflage. Mit 50 Abbild. Preis ℳ 3,—, geb. ℳ 3,60.

3. Heft: **Elektrizität und Materie** von Prof. Dr. **J. J. Thomson.** Autorisierte Übersetzung von **G. Siebert.** Zweite verbesserte Auflage. Mit 21 Abbildungen. Preis ℳ 3,—, geb. ℳ 3,60.

4. Heft: **Die physikalischen Eigenschaften der Seen** von Dr. **Otto Freiherr von und zu Aufsess.** Mit 36 Abbild. Preis ℳ 3,—, geb. ℳ 3,60.

5. Heft: **Die Entwickelung der elektrischen Messungen** von Dr. **O. Frölich.** Mit 124 Abbild. Preis ℳ 6,—, geb. ℳ 6,80.

6. Heft: **Elektromagnetische Schwingungen und Wellen** von Prof. Dr. **Josef Ritter v. Geitler.** Mit 86 Abbild. Preis ℳ 4,50, geb. ℳ 5,20.

7. Heft: **Die neuere Entwickelung der Kristallographie** von Prof. Dr. **H. Baumhauer.** Mit 46 Abbild. Preis ℳ 4,—, geb. ℳ 4,60.

8. Heft: **Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie** von Prof. Dr. **A. Werner.** Zweite durchgesehene und vermehrte Auflage. Preis ℳ 9,—, geb. ℳ 10,—.

9. Heft: **Die tierischen Gifte** von Dr. **Edwin S. Faust.** Preis ℳ 6,—. geb. ℳ 6,80.

10. Heft: **Die psychischen Maßmethoden** von Dr. **G. F. Lipps.** Mit 6 Abbild. Preis ℳ 3,50, geb. ℳ 4,10.

11. Heft: **Der Bau des Fixsternsystems** von Prof. Dr. **Hermann Kobold.** Mit 19 Abbild. und 3 Tafeln. Preis ℳ 6,50, geb. ℳ 7,30.

12. Heft: **Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie** von Prof. Dr. **G. Jäger.** Mit 8 Abbild. Preis ℳ 3,50, geb. ℳ 4,10.

13. Heft: **Petrogenesis** von Prof. Dr. **C. Doelter.** Mit 1 Lichtdrucktafel und 5 Abbild. Preis ℳ 7,—, geb. ℳ 7,80.

14. Heft: **Die Grundlagen der Farbenphotographie** von Dr. **B. Donath.** Mit 35 Abbild. u. 1 farb. Ausschlagtafel. Preis ℳ 5,—, geb. ℳ 5,80.

15. Heft: **Höhlenkunde** mit Berücksichtigung d. Karstphänomene von Dr. phil. **Walther von Knebel.** Mit 42 Abbild. Preis ℳ 5,50, geb. ℳ 6,30.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

DIE WISSENSCHAFT

Sammlung naturwissenschaftlicher u. mathematischer Einzeldarstellungen.

16. Heft: **Die Eiszeit** von Prof. Dr. **F. E. Geinitz.** Mit 25 Abbild., 3 farbigen Tafeln und einer Tabelle. Preis ℳ 7,—, geb. ℳ 7,80.

17. Heft: **Die Anwendung der Interferenzen** in der Spektroskopie u. Metrologie von Dr. **E. Gehrcke.** Mit 73 Abbild. Preis ℳ 5,50, geb. ℳ 6,20.

18. Heft: **Kinematik organischer Gelenke** von Prof. Dr. **Otto Fischer.** Mit 77 Abbild. Preis ℳ 8,—, geb. ℳ 9,—.

19. Heft: **Franz Neumann und sein Wirken als Forscher und Lehrer** von Prof. Dr. **A. Wangerin.** Mit einer Textfigur und einem Bildnis Neumanns in Heliogravüre. Preis ℳ 5,50, geb. ℳ 6,20.

20. Heft: **Die Zustandsgleichung der Gase u. Flüssigkeiten u. die Kontinuitätstheorie** v. Prof. Dr. **J. P. Kuenen.** Mit 9 Abb. Preis ℳ 6,50, geb. ℳ 7,10.

21. Heft: **Radioaktive Umwandlungen** von Prof. **E. Rutherford.** Übersetzt von **M. Levin.** Mit 53 Abbild. Preis ℳ 8,—, geb. ℳ 8,60.

22. Heft: **Kant und die Naturwissenschaft** von Prof. Dr. **Edm. König.** Preis geh. ℳ 6,—, geb. ℳ 7,—.

23. Heft: **Synthetisch-organische Chemie d. Neuzeit** von Prof. Dr. **Jul. Schmidt.** Preis ℳ 5,50, geb. ℳ 6,20.

24. Heft: **Die chemische Affinität und ihre Messung** von Dr. **Otto Sackur.** Mit 5 Abbildungen im Text. Preis ℳ 4,—, geb. ℳ 4,80.

25. Heft: **Die Korpuskulartheorie der Materie** von Prof. Dr. **J. J. Thomson.** Deutsch von G. Siebert. Mit 29 Abbild. Preis ℳ 5,—, geb. ℳ 5,80.

26. Heft: **Die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs in Natur und Technik** von Dr. **P. Vageler.** Mit 16 Abbildungen im Text und auf 5 Tafeln. Preis ℳ 4,50, geb. ℳ 5,20.

27. Heft: **Die Schwerebestimmung an der Erdoberfläche** von Prof. Dr. **Joh. Bapt. Messerschmitt.** Mit 25 Abbildungen. Preis ℳ 5,—, geb. ℳ 5,80.

28. Heft: **Die Kraftfelder** von Prof. **V. Bjerknes.** Mit 29 Abbildungen. Preis ℳ 7,—, geb. ℳ 7,80.

29. Heft: **Physiologie der Stimme und Sprache** von Prof. Dr. **Hermann Gutzmann.** Mit 92 Abbildungen im Text und auf 2 Tafeln, zum Teil in Farbendruck. Preis geh. ℳ 8,—, geb. ℳ. 9,—.

30. Heft: **Die atmosphärische Elektrizität.** Methoden und Ergebnisse der modernen luftelektrischen Forschung von Prof. **H. Mache** und Prof. **E. v. Schweidler.** Mit 20 Abbildungen. Preis ℳ 6,—, geb. ℳ 6,80.

31. Heft: **Das Klimaproblem der geologischen Vergangenheit und historischen Gegenwart** von Dr. **Wilh. R. Eckardt.** Mit 18 Abbildungen und 4 Karten. Preis ℳ 6,50, geb. ℳ 7,10.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

DIE WISSENSCHAFT

Sammlung naturwissenschaftlicher u. mathematischer Einzeldarstellungen.

32. Heft: **Lichtbiologie.** Die experimentellen Grundlagen der modernen Lichtbehandlung, zusammengestellt von Dr. **Albert Jesionek,** Professor an der Universität Gießen. 1910. Preis ℳ 4,—, geb. ℳ 4,80.

33. Heft: **Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Legierungen.** Von Prof. Dr. **Bernh. Dessau.** Mit 82 Abbild. Preis ℳ 7,—, geb. ℳ 8,—.

34. Heft: **Die elektrische Fernübertragung von Bildern.** Von Dr. **Rob. Pohl.** Mit 25 Abbildungen. Preis ℳ 1,80, geb. ℳ 2,50.

35. Heft: **Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern.** (Leitung, Thermoelektrizität, Galvanomagnetische Effekte, Optik). Von Professor Dr. **K. Baedeker.** Mit 25 Abbildungen. Preis ℳ 4,—, geb. ℳ 4,80.

36. Heft: **Grundlagen der praktischen Metronomie.** Von Prof. Dr. **K. Scheel.** Mit 39 Abbildungen. 1911. Preis ℳ 5,20, geb. ℳ 6,—.

37. Heft: **Vergleichende Mond- und Erdkunde** von Prof. Dr. **S. Günther.** Mit 23 Abbildungen und 4 Tafeln. 1911. Preis ℳ 5,—, geb. ℳ 5,80.

38. Heft: **Das Relativitätsprinzip.** Von Dr. **M. Laue.** Mit 14 Abbild. 1911. Preis ℳ 6,50, geb. ℳ 7,20.

39. Heft: **Das Problem des absoluten Raumes und seine Beziehung zum allgemeinen Raumproblem.** Von **Aloys Müller.** Preis ℳ 4,—, geb. ℳ 4,80.

40. Heft: **Die Leuchtgaserzeugung und die moderne Gasbeleuchtung** von Ingenieur **Fritz Schmidt.** Mit 63 Abbildungen. Preis ℳ 2,50, geb. ℳ 3,20.

41. Heft: **Der Weltäther** von Sir **Oliver Lodge.** Deutsch von H. Barkhausen. Mit 17 Abbildungen im Text und einer Tafel. Preis ℳ 3,—, geb. ℳ 3,60.

42. Heft: **Wechselstrom-Versuche** von Prof. Dr. **Otto Lampa.** Mit 54 Abbildungen. Preis ℳ 5,—, geb. ℳ 5,80.

43. Heft: **Die Telephonie ohne Draht** von Dr. **K. Markau.** Mit 103 Abbildungen. Preis ℳ 4,50, geb. ℳ 5,20.

44. Heft: **Elektrobiologie.** Die Lehre von den elektrischen Vorgängen im Organismus auf moderner Grundlage dargestellt von Prof. Dr. **Julius Bernstein.** Mit 62 Abbildungen. 1912. Preis geh. ℳ 6,—, geb. ℳ 6,80.

45. Heft: **Die Physik der Röntgenstrahlen.** Von Dr. **Robert Pohl.** Mit 72 Abbild. im Text und auf einer Tafel. 1912. Preis geh. ℳ 5,—, geb. ℳ 5,80.

46. Heft. **Physikalische Grundlagen der Elektrotechnik.** Von Prof. Dr. **F. F. Martens.** Erster Band: Eigenschaften der magnetischen und elektrischen Felder. Mit 253 Abbildungen. Erscheint im November 1912.

Weitere Hefte in Vorbereitung. — Ausführliches Verzeichnis kostenlos.